

# Easily-incorporated, biodegradable hydrocarbon/cosmetic oil combination is used to improve cosmetics, especially those for hair treatment such as dyeing

**Patent Number : EP1232739**

International patents classification : A61K-007/06

**• Abstract :**

EP1232739 A NOVELTY - Cosmetics for treatment of (especially keratin) fibers contain a combination of hydrocarbons of molecular weight 90-5,000 and cosmetic oils comprising alkyl ethers ester oils or organic carbonates.

USE - A claimed process involves applying the cosmetics to (especially keratin) fibers for 1-45 minutes prior to rinsing off.

ADVANTAGE - The combination has good biodegradability and is easily incorporated in dye- or electrolyte-containing cosmetics with good care properties to impart softness and wet- and dry-combability, gloss and wash-resistance to the treated keratin fibers as well as improving the internal structure of the fibers. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : EP1232739 A1 20020821 DW2002-79 A61K-007/06  
Ger 40p \* AP: 2002EP-0002703 20020206 DSR: AL AT BE CH CY DE  
DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR  
DE10107216 A1 20020822 DW2002-79 A61K-007/06 AP: 2001DE-  
1007216 20010216

Priority n° : 2001DE-1007216 20010216

Covered countries : 26

Publications count : 2

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (SWAH ) SCHWARZKOPF GMBH & CO KG  
HANS

Inventor(s) : BROCKMANN C; HOLLENBERG D; KRUEGER  
M; POPPE E; SCHULZE ZUR WIESCHE E; SEIDEL W

**• Accession codes :**

Accession N° : 2002-724903 [79]

Sec. Acc. n° CPI : C2002-205382

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: B10-A22 B10-C02 B10-E02 B10-E04B B10-  
E04D B10-G02 B10-H01 B14-R02 D08-B06 E10-A22 E10-C02 E10-  
E04 E10-G02 E10-H01 E10-J02D

Derwent Classes : B07 D21 E17

Compound Numbers : RA00H3-K RA00H3-M RA3EVK-K RA3EVK-  
M R12615-K R12615-M RA088O-K RA088O-M R04259-K R04259-  
M R02069-K R02069-M R00955-K R00955-M R10246-K R10246-M  
R00419-K R00419-M R07029-K R07029-M R20850-K R20850-M  
0075-45702-K 0075-45702-M 0075-45701-K 0075-45701-M  
RA3EVK-K RA3EVK-M R12615-K R12615-M RA088O-K RA088O-  
M R04259-K R04259-M R02069-K R02069-M R00955-K R00955-M  
R10246-K R10246-M R00419-K R00419-M R07029-K R07029-M  
R20850-K R20850-M 0075-45702-K 0075-45702-M 0075-45701-K  
0075-45701-M

**• Update codes :**

Basic update code :2002-79

Equiv. update code :2002-79

**Others :**

API Access. Nbr API P200301913

**Technology Abstract**

TECHNOLOGY FOCUS

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Compositions : The cosmetics also contain polymers, surfactants, fats, protein hydrolysates (or derivatives), UV filters, oxidation dye precursors and/or direct dyes.

POLYMERS - Preferred Compositions : The cosmetics can also contain polymers.

**Keyword Index Terms**

[1] 365091-0-1-0-CL; 365091-0-1-0-ST; 129514-0-2-0-CL; 129514-0-2-0-ST; 98326-0-0-0-CL; 98326-0-0-0-ST; 7584-0-0-0-CL; 7584-0-0-0-ST; 11005-0-0-0-CL; 11005-0-0-0-ST; 10066-0-0-0-CL; 10066-0-0-0-ST; 849-0-0-0-CL; 849-0-0-0-ST; 191056-0-0-0-CL; 191056-0-0-0-ST; 0075-45702-CL; 0075-45702-ST; 0075-45701-CL; 0075-45701-ST; 184616-0-0-0-CL

UP4

2002-12

UE4

2002-12

**BEST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 232 739 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**21.08.2002 Patentblatt 2002/34**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **A61K 7/06**

(21) Anmeldenummer: **02002703.3**

(22) Anmeldetag: **06.02.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **16.02.2001 DE 10107216**

(71) Anmelder: **Hans Schwarzkopf GmbH & Co. KG  
22763 Hamburg (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Krueger, Marcus  
22303 Hamburg (DE)**

- **Poppe, Elisabeth, Dr.  
22299 Hamburg (DE)**
- **Seidel, Winfried, Dr.  
25451 Quickborn (DE)**
- **Schulze zur Wiesche, Erik, Dr.  
20251 Hamburg (DE)**
- **Brockmann, Claudia  
40627 Düsseldorf (DE)**
- **Hollenberg, Detlef, Dr.  
40699 Erkrath (DE)**

(74) Vertreter: **Foitzik, Joachim Kurt  
Henkel KGaA  
Patente (VTP)  
40191 Düsseldorf (DE)**

(54) **Wirkstoffkombination aus Kohlenwasserstoffen und Ölen in kosmetischen Mitteln**

(57) Es werden kosmetische Mittel enthaltend eine Wirkstoffkombination aus Kohlenwasserstoffen und einem kosmetischen Öl ausgewählt aus einer der Gruppen, welche gebildet werden aus Alkylethern, Esterölen oder organischen Carbonaten beschrieben. Diese Mittel

zeichnen sich durch eine leichte Formulierbarkeit und gute Wirksamkeit sowie gute biologische Abbaubarkeit aus.

**EP 1 232 739 A1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft eine Wirkstoffkombination für kosmetische Mittel bestehend aus Kohlenwasserstoffen und kosmetischen Ölen, welche ausgewählt sind aus den Esterölen, Etherölen und organischen Carbonaten, sowie entsprechende Zubereitungen und Verfahren zur Behandlung von Haut und Haaren.

**[0002]** Die kosmetische Behandlung von Haut und Haaren ist ein wichtiger Bestandteil der menschlichen Körperpflege. So wird menschliches Haar heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten.

**[0003]** Nicht zuletzt durch die starke Beanspruchung der Haare, beispielsweise durch das Färben oder Dauerwellen als auch durch die Reinigung der Haare mit Shampoos und durch Umweltbelastungen, nimmt die Bedeutung von Pflegeprodukten mit möglichst langanhaltender Wirkung zu. Derartige Pflegemittel beeinflussen die natürliche Struktur und die Eigenschaften der Haare. So können anschließend an solche Behandlungen beispielsweise die Naß- und Trockenkämmbarkeit des Haares, der Halt und die Fülle des Haares optimiert sein oder die Haare vor einer erhöhten Splißrate geschützt sein.

**[0004]** Es ist daher seit langem üblich, die Haare einer speziellen Nachbehandlung zu unterziehen. Dabei werden, üblicherweise in Form einer Spülung, die Haare mit speziellen Wirkstoffen, beispielsweise quaternären Ammoniumsalzen oder speziellen Polymeren, behandelt. Durch diese Behandlung werden je nach Formulierung die Kämmbarkeit, der Halt und die Fülle der Haare verbessert und die Splißrate verringert.

**[0005]** Weiterhin wurden in jüngster Zeit sogenannte Kombinationspräparate entwickelt, um den Aufwand der üblichen mehrstufigen Verfahren, insbesondere bei der direkten Anwendung durch Verbraucher, zu verringern.

**[0006]** Diese Präparate enthalten neben den üblichen Komponenten, beispielsweise zur Reinigung der Haare, zusätzlich Wirkstoffe, die früher den Haarmachbehandlungsmitteln vorbehalten waren. Der Konsument spart somit einen Anwendungsschritt; gleichzeitig wird der Verpackungsaufwand verringert, da ein Produkt weniger gebraucht wird.

**[0007]** Die zur Verfügung stehenden Wirkstoffe sowohl für separate Nachbehandlungsmittel als auch für Kombinationspräparate wirken im allgemeinen bevorzugt an der Haaroberfläche. So sind Haarpflegemittel bekannt, welche dem Haar Glanz, Halt, Fülle, bessere Naß- oder Trockenkämmbarkeiten verleihen oder dem Spliß vorbeugen. Genauso bedeutend wie das äußere Erscheinungsbild der Haare ist jedoch der innere strukturelle Zusammenhalt der Haarfasern, der insbesondere bei oxidativen und reduktiven Prozessen wie Färbung und Dauerwellen stark beeinflusst werden kann.

**[0008]** Es besteht daher weiterhin ein Bedarf nach Wirkstoffen bzw. Wirkstoffkombinationen für kosmetische Mittel mit guten pflegenden Eigenschaften und guter biologischer Abbaubarkeit. Insbesondere in farbstoff- und oder elektrolythaltigen Formulierungen besteht Bedarf an zusätzlichen pflegenden Wirkstoffen, die sich problemlos in bekannte Formulierungen einarbeiten lassen.

**[0009]** Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß eine Wirkstoffkombination (A) aus

a. Kohlenwasserstoffen mit einer Molmasse von 90 bis 5000 und

b. mindestens einem kosmetischen Öl ausgewählt aus Alkylethern, Esterölen und organischen Carbonaten, den Griff, die Naß- und Trockenkämmbarkeiten, den Glanz, sowie die innere Struktur von Fasern, insbesondere keratinischer Fasern, verbessern und eine Erhöhung der Waschbarkeit der Färbung der behandelten Haare bewirken.

**[0010]** Die Verwendung von Kohlenwasserstoffen in kosmetischen Mitteln ist bereits vielfach beschrieben worden. Ein Problem bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere in tensidischen Mitteln, ist die schwierige Formulierbarkeit. Daher werden im Stand der Technik spezielle Tenside, Verdicker oder Suspensionen verwendet. Als stellvertretend für den umfangreichen Stand der Technik werden die folgenden Schriften genannt. Die EP 422 862 A1 offenbart Gesichtereiniger enthaltend Tenside mit einem HLB - Wert größer als 10, einem Polyalphaolefin und einem Acrylsäure haltigen Verdicker. In der WO 97/35549 wird ein konditionierendes Shampoo beschrieben, welches neben Tensiden, kationischen Cellulosepolymeren, konditionierenden Silikonverbindungen einen Kohlenwasserstoff enthält. Die WO 00/33807 beansprucht Zusammensetzungen als Reinigungsmittel enthaltend Tenside und suspendierte Teilchen gemeinsam mit einer kationischen Abscheidungshilfe, wobei das suspendierte Teilchen ein Kohlenwasserstoff ist. EP 1 025 839 A1 offenbart Zusammensetzungen enthaltend mindestens ein Aniontensid und ein amphoterer Tensid, ein kationisches Polymer, ein wasserlösliches Salz sowie ein Polyolefin mit einem Molekulargewicht kleiner als 450. Die US 3 346 457 offenbart Haarfestiger enthaltend ein Polyvinylpyrrolidon, Diethylphthalat und Kohlenwasserstoff. Weiterhin offenbart die EP 500 423 B1 Zusammensetzungen zum Waschen keratinischer Materialien enthaltend Isoparaffine, ein Suspendiermittel und Biopolysaccharide. Weiterhin ist die Verwendung von Kohlenwasserstoffen zur Herstellung von Lippenstiften und Mascara in der Literatur beschrieben. In keiner der Schriften findet sich auch nur der geringste Hinweis auf die synergistische Wirkung von Kohlenwasserstoffen mit Esterölen, Alkylethern oder organischen Carbonaten.

[0011] Die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination (A) zeigt dabei keinerlei Beeinträchtigung von Folgebehandlungen wie Wellen oder Färben keratinischer Fasern sowie bei wiederholter Anwendung der Mittel keinerlei Akkumulation auf dem Haar wie dies beispielsweise von Silikonverbindungen bekannt ist. Es kann daher im Rahmen der Erfindung bevorzugt sein ohne Zusatz von Silikonverbindungen zu formulieren. Weiterhin zeichnet sich die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination (A) durch eine leichte Formulierbarkeit, insbesondere bei Verwendung der sogenannten Phaseninversionstechnologie, aus.

[0012] Unter keratinischen Fasern werden erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare verstanden.

[0013] Unter Strukturstärkung, oder Restrukturierung im Sinne der Erfindung, ist eine Verringerung der durch verschiedenartigste Einflüsse entstandenen Schädigungen keratinischer Fasern zu verstehen. Hierbei spielt beispielsweise die Wiederherstellung der natürlichen Festigkeit eine wesentliche Rolle. Restrukturierte Fasern zeichnen sich beispielsweise durch einen verbesserten Glanz, durch einen verbesserten Griff und durch eine leichtere Kämmbarkeit aus. Zusätzlich weisen sie eine optimierte Festigkeit und Elastizität auf. Ferner läßt sich eine erfolgreiche Restrukturierung physikalisch als Schmelzpunktserhöhung im Vergleich zur geschädigten Faser nachweisen. Je höher der Schmelzpunkt des Haares ist, desto fester ist die Struktur der Faser.

[0014] Unter Waschechtheit im Sinne der Erfindung ist die Erhaltung der ursprünglichen Färbung hinsichtlich Nuance und/oder Intensität zu verstehen, wenn die keratinische Faser dem wiederholten Einfluß von wäßrigen Mitteln, insbesondere tensidhaltigen Mitteln wie Shampoos, ausgesetzt wird.

[0015] Unter einer Verbesserung der Naß- und Trockenkämmbarkeiten im Sinne der Erfindung ist das gezielte Einstellen der Kämmarbeiten entsprechend dem zugrunde liegenden Haartyp und dem gewünschten Effekt zu verstehen. Beispielsweise kann auf feinem Haar die Naßkämmarbeit deutlich reduziert werden, um ein leichtes Kämmen im nassen Haar zu ermöglichen. Gleichzeitig kann dabei die Trockenkämmarbeit deutlich erhöht werden, um eine einfache Gestaltung der Frisur mit Halt und Fülle zu bewirken.

[0016] Unter dem Griff des Haares im Sinne der Erfindung wird die Erzielung eines von einem erfahrenen Prüfpannel als "angenehm" beurteilten Gefühl der Haare verstanden.

[0017] Ein erster Gegenstand der Erfindung sind somit Mittel zur Behandlung von Fasern, insbesondere keratinischen Fasern, enthaltend eine Wirkstoffkombination aus

a. einem Kohlenwasserstoff mit einer Molmasse von 90 bis 5000 und

b. mindestens einem kosmetischen Öl ausgewählt Alkylethern, Esterölen und organischen Carbonaten.

[0018] Unter einem Kohlenwasserstoff im Sinne der Erfindung ist zu verstehen eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindung mit einer Molmasse von mindestens 90 und kleiner als 5000 g/mol. Eine Molmasse von 90 bis 3000 ist bevorzugt, insbesondere von 90 bis 1500. Ebenfalls können erfindungsgemäß Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, die als Flüssigkeit unterhalb einer Temperatur von 40°C vorliegen. Als Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen gemäß (a) seien genannt: Heptan, Oktan, Nonan, Dekan, Undecan, Dodecan, Tridecan, Tetradecan, Pentadecan, Hexadecan, Heptadecan, Octadecan, Nonadecan, Eicosan, Isoleicosan, Heneicosan, deren ungesättigte und/oder verzweigte Derivate, aus niedermolekularen Olefinen wie Ethylen, Propylen, Butylen, Isobutylen, Penten, Cyclopenten, Isopenten oder 1-Decen aufgebaute Dimere, Telomere und Polymere, welche gegebenenfalls noch hydriert sein können. Derartige Produkte können beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Nexbase®, Permethyl®, beispielsweise Permethyl® 102A, Gulfene®, zum Beispiel Gulfene® 10 oder Gulfene® 12, Arlamol® PA01, Paradecinol®, wie beispielsweise insbesondere Paradecinol® FV 16-18, oder Indopol® käuflich erworben werden. Erfindungsgemäß ebenfalls einsetzbar sind Mineralöl, Paraffinöl, Squalan oder Squalen, wenngleich diese jedoch weniger bevorzugt sind.

[0019] Die Einsatzmenge der Komponente (a) in der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination beträgt üblicherweise 1 - 99 Gewichtsteile, bezogen auf die gesamte Wirkstoffkombination, bevorzugt 1 - 75 Gewichtsteile, und insbesondere 25 - 50 Gewichtsteile. Die Komponenten (a) und (b) der Wirkstoffkombination (A) ergänzen sich in jedem Falle zu 100 Gewichtsteilen.

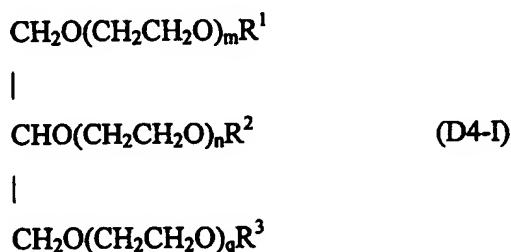
[0020] Unter Esterölen sind zu verstehen die Ester von  $C_6 - C_{30}$  - Fettsäuren mit  $C_6 - C_{30}$  - Fettalkoholen. Bevorzugt sind die Monoester der Fettsäuren mit Monoalkoholen mit 6 bis 24 C-Atomen. Beispiele für eingesetzte Fettsäureanteile in den Estern sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Beispiele für die Fettalkoholanteile in den Esterölen sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Ga-

doleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestem auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind 2-Ethylhexylpalmitat (Cegesoft® 24), Stearinsäure-2-ethylhexylester (Cetiol® 868), Cetyloleat, Glycerintricaprylat, Kokosfettalkohol-caprinat/-caprylat (Cetiol® LC), Oleylerucat (Cetiol® J 600), Oleyl Oleate (Cetiol®), Laurinsäurehexylester (Cetiol® A), Myristylmyristat (Cetiol® MM), Cetearyl Isononanoate (Cetiol® SN), Ölsäuredecylester (Cetiol® V).

[0021] Ebenfalls zu den Esterölen sind zu zählen Dicarbonsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Di-(2-ethylhexyl)-succinat und Di-isotridecylacelaat sowie Diolester wie Ethylenglykoldioleat, Ethylenglykol-di-isotridecanoat, Propylenglykol-di-(2-ethylhexanoat), Propylenglykol-di-isostearat, Propylenglykol-di-pelargonat, Butandiol-di-isostearat, Neopentylglykoldicaprylat,

[0022] Weiterhin werden Trifettsäureester von gesättigten und/oder ungesättigten linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit Glycerin erfindungsgemäß zu den Esterölen gezählt.

[0023] Schließlich sind zu den erfindungsgemäßen Esterölen zu rechnen: Fettsäurepartialglyceride, das sind Monoglyceride, Diglyceride und deren technische Gemische. Bei der Verwendung technischer Produkte können herstellungsbedingt noch geringe Mengen Triglyceride enthalten sein. Die Partialglyceride folgen vorzugsweise der Formel (D4-I),



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18, Kohlenstoffatomen stehen mit der Maßgabe, daß mindestens eine dieser Gruppen für einen Acylrest und mindestens eine dieser Gruppen für Wasserstoff steht. Die Summe (m+n+q) steht für 0 oder Zahlen von 1 bis 100, vorzugsweise für 0 oder für 5 bis 25. Bevorzugt steht R<sup>1</sup> für einen Acylrest und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff und die Summe (m+n+q) ist 0. Typische Beispiele sind Monound/oder Diglyceride auf Basis von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselininsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen. Vorzugsweise werden Ölsäuremonoglyceride eingesetzt.

[0024] Unter Alkylethern im Sinne der Erfindung sind zu verstehen Mono- und Di-n-alkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, wie beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether, Di-ndodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecyl-n-dodecylether und n-Hexyl-n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-isopentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether. Die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen 1,3-Di-(2-ethyl-hexyl)-cyclohexan (Cetiol® S) und Di-n-octylether (Cetiol® OE) können bevorzugt sein.

[0025] Unter der Bezeichnung organische Carbonate werden symmetrische, unsymmetrische oder cyclische Ester der Kohlensäure mit Fettalkoholen, beispielsweise beschrieben in der DE-OS 197 56 454, Glycerincarbonat oder Dicaprylylcarbonat (Cetiol® CC) verstanden. Die zur Herstellung der Ester der Kohlensäure eingesetzten Fettalkohole können selbstverständlich gegebenenfalls ethoxiliert und/oder propoxiliert sein. Die Verwendung von Dicaprylylcarbonat, Glycerincarbonat oder Propylencarbonat kann bevorzugt sein.

[0026] Erfindungsgemäß ist es auch möglich, eine Mischung aus mehreren einzelnen Wirkstoffen der Gruppen (a) und (b) in der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination (A) einzusetzen.

[0027] Die Einsatzmenge der erfindungsgemäßen Komponente (b) in der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination (A) beträgt üblicherweise 1 - 99 Gewichtsteile, bezogen auf die gesamte Wirkstoffkombination, bevorzugt 1 - 75 Gewichtsteile, und insbesondere 50 - 75 Gewichtsteile, wobei sich die Komponenten (a) und (b) jeweils zu 100 Gewichtsteilen ergänzen.

[0028] Die gesamte erfindungsgemäße Wirkstoffkombination (A) ist in den kosmetischen Mitteln in Konzentrationen

von 0,01 Gew.% bis zu 30 Gew.%, vorzugsweise von 0,01 Gew.% bis 15 Gew.% und ganz besonders bevorzugt in Mengen von 0,01 Gew.% bis 5 Gew.% enthalten.

**[0029]** In einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mittel enthaltend die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination (A) kann es bevorzugt sein, wenn die Mittel als Mikroemulsion vorliegen. Unter Mikroemulsionen werden im Rahmen der Erfindung ebenfalls sogenannte "PIT"-Emulsionen verstanden. Bei diesen Emulsionen handelt es sich im Prinzip um Systeme mit den 3 Komponenten Wasser, Öl und Emulgator, die bei Raumtemperatur als Öl-in-Wasser(O/W)-Emulsion vorliegen. Beim Erwärmen dieser Systeme bilden sich in einem bestimmten Temperaturbereich (üblicherweise als Phaseninversiontemperatur oder "PIT" bezeichnet) Mikroemulsionen aus, die sich bei weiterer Erwärmung in Wasser-in-Öl(W/O)-Emulsionen umwandeln. Bei anschließendem Abkühlen werden wieder O/W-Emulsionen gebildet, die aber auch bei Raumtemperatur als Mikroemulsionen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von kleiner als 400 nm, insbesondere mit einem Teilchendurchmesser von etwa 100-300 nm, vorliegen. Einzelheiten bezüglich dieser sehr stabilen, niedrigviskosen Systeme, für die sich die Bezeichnung "PIT-Emulsionen" allgemein durchgesetzt hat, sind einer Vielzahl von Druckschriften zu entnehmen, für die stellvertretend die Veröffentlichungen in Angew. Chem. 97, 655-669 (1985) und Adv. Colloid Interface Sci 58, 119-149 (1995) genannt werden.

**[0030]** Erfindungsgemäß können solche Mikro- oder "PIT"-Emulsionen bevorzugt sein, die einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 200 nm aufweisen.

**[0031]** Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen kann beispielsweise in der Art erfolgen, daß zunächst die Phaseninversiontemperatur des Systems bestimmt wird, indem man eine Probe der auf übliche Weise hergestellten Emulsion erhitzt und unter Verwendung eines Leitfähigkeitsmeßgerätes die Temperatur bestimmt, bei der die Leitfähigkeit stark abnimmt. Die Abnahme der spezifischen Leitfähigkeit der zunächst vorhandenen O/W-Emulsion nimmt dabei in der Regel über einen Temperaturbereich von 2 bis 8 °C von ursprünglich mehr als 1 mS/cm auf Werte unterhalb von 0,1 mS/cm ab. Dieser Temperaturbereich entspricht dann dem Phaseninversions-Temperaturbereich. Nachdem somit der Phaseninversions-Temperaturbereich bekannt ist, kann man die zunächst wie üblich hergestellte Emulsion aus Ölkomponente, nichtionogenem Emulgator, zumindest Teilen des Wassers sowie gegebenenfalls weiteren Komponenten auf eine Temperatur erhitzen, die innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereiches liegt, sodann abkühlen und gegebenenfalls weitere Komponenten sowie das restliche Wasser hinzufügen. Alternativ kann auch die Herstellung der Mikroemulsion direkt bei einer Temperatur erfolgen, die innerhalb oder oberhalb des Phaseninversions-Temperaturbereiches liegt. Die so hergestellte Mikroemulsion wird dann auf eine Temperatur unterhalb des Phaseninversions-Temperaturbereiches, üblicherweise Raumtemperatur, abgekühlt.

**[0032]** Wie bereits ausgeführt kann es gegebenenfalls bevorzugt sein, die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination (A) im Rahmen einer Voremulsion nach der Phaseninversionstemperaturmethode herzustellen. Dabei werden Teile der Rezepturbestandteile der Gesamtformulierung zur Herstellung dieser Voremulsion verwendet. Hierzu eignen sich besonders Tenside (E) und Emulgatoren (F).

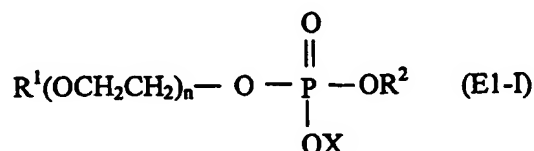
**[0033]** In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Mittel deshalb Tenside (E). Unter dem Begriff Tenside werden grenzflächenaktive Substanzen, die an Ober- und Grenzflächen Adsorptions-schichten bilden oder in Volumenphasen zu Mizellkolloiden oder lyotropen Mesophasen aggregieren können, verstanden. Man unterscheidet Aniontenside bestehend aus einem hydrophoben Rest und einer negativ geladenen hydrophilen Kopfgruppe, amphotere Tenside, welche sowohl eine negative als auch eine kompensierende positive Ladung tragen, kationische Tenside, welche neben einem hydrophoben Rest eine positiv geladene hydrophile Gruppe aufweisen, und nichtionische Tenside, welche keine Ladungen sondern starke Dipolmomente aufweisen und in wäßriger Lösung stark hydratisiert sind. Weitergehende Definitionen und Eigenschaften von Tensiden finden sich in "H.-D. Dörfler, Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, 1994". Die zuvor wiedergegebene Begriffsbestimmung findet sich ab S. 190 in dieser Druckschrift.

**[0034]** Als anionische Tenside (E1) eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 8 bis 30 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 bis 4 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 8 bis 24 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobornsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobornsteinsäure-

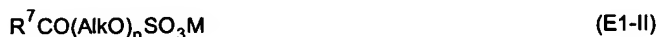
mono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,

- lineare Alkansulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 8 bis 24 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen,
- 5 - Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel  $R-O(CH_2-CH_2O)_x-OSO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 8 bis 30 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 8 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- 10 - Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen,
- Alkyl- und/oder Alkenyletherphosphate der Formel (E1-I),



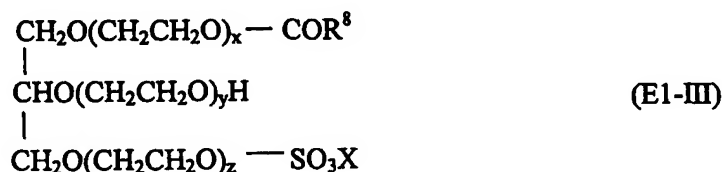
in der  $R^1$  bevorzugt für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  für Wasserstoff, einen Rest  $(CH_2CH_2O)_nR^1$  oder X, n für Zahlen von 1 bis 10 und X für Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder  $NR^3R^4R^5R^6$ , mit  $R^3$  bis  $R^6$  unabhängig voneinander stehend für Wasserstoff oder einen C1 bis C4

- Kohlenwasserstoffrest, steht,
- sulfatierte Fettsäurealkylenglykolester der Formel (E1-II)



in der  $R^7CO-$  für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, Alk für  $CH_2CH_2$ ,  $CHCH_3CH_2$  und/oder  $CH_2CHCH_3$ , n für Zahlen von 0,5 bis 5 und M für ein Kation steht, wie sie in der DE-OS 197 36 906.5 beschrieben sind,

- Monoglyceridsulfate und Monoglyceridethersulfate der Formel (E1-III)



in der  $R^8CO$  für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, x, y und z in Summe für 0 oder für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, und X für ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht. Typische Beispiele für im Sinne der Erfindung geeignete Monoglycerid(ether)sulfate sind die Umsetzungsprodukte von Laurinsäuremonoglycerid, Kokosfettsäuremonoglycerid, Palmitinsäuremonoglycerid, Stearinsäuremonoglycerid, Ölsäuremonoglycerid und Talgfettsäuremonoglycerid sowie deren Ethylenoxidaddukte mit Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure in Form ihrer Natriumsalze. Vorzugsweise werden Monoglyceridsulfate der Formel (E1-III) eingesetzt, in der  $R^8CO$  für einen linearen Acylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen steht, wie sie beispielsweise in der EP-B1 0 561 825, der EP-B1 0 561 999, der DE-A1 42 04 700 oder von A.K.Biswas et al. in J.Am.Oil.Chem. Soc. 37, 171 (1960) und F.U.Ahmed in J.Am.Oil.Chem.Soc. 67, 8 (1990) beschrieben worden sind,

- Amidethercarbonsäuren wie sie in der EP 0 690 044 beschrieben sind,
- Kondensationsprodukte aus  $C_8 - C_{30}$  - Fettalkoholen mit Proteinhydrolysaten und/oder Aminosäuren und deren Derivaten, welche dem Fachmann als Eiweissfettsäurekondensate bekannt sind, wie beispielsweise die Lamepon® - Typen, Gluadin® - Typen, Hostapon® KCG oder die Amisoft® - Typen.



**[0035]** Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül, Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen, Monoglycerdisulfate, Alkyl- und Alkenyletherphosphate sowie Eiweissfettsäurekondensate.

**[0036]** Als zwitterionische Tenside (E2) werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $\text{-COO}^{\cdot-}$  - oder  $\text{-SO}_3^{\cdot-}$  -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethyl-carboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

**[0037]** Unter ampholytischen Tensiden (E3) werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $\text{C}_8$  -  $\text{C}_{24}$  - Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $\text{-COOH}$ - oder  $\text{-SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkylaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das  $\text{C}_{12}$  -  $\text{C}_{18}$  - Acylsarcosin.

**[0038]** Nichtionische Tenside (E4) enthalten als hydrophile Gruppe z.B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen, an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- mit einem Methyl- oder  $\text{C}_2$  -  $\text{C}_6$  - Alkylrest endgruppenverschlossene Anlagerungsprodukte von 2 bis 50 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare und verzweigte Fettalkohole mit 8 bis 30 C-Atomen, an Fettsäuren mit 8 bis 30 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie beispielsweise die unter den Verkaufsbezeichnungen Dehydol® LS, Dehydol® LT (Cognis) erhältlichen Typen,
- $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{30}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Polyolfettsäureester, wie beispielsweise das Handelsprodukt Hydagen® HSP (Cognis) oder Sovermol - Typen (Cognis),
- alkoxilierte Triglyceride,
- alkoxilierte Fettsäurealkylester der Formel (E4-I)



in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^2$  für Wasserstoff oder Methyl,  $\text{R}^3$  für lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und w für Zahlen von 1 bis 20 steht,

- Aminoxide,
- Hydroxymischether, wie sie beispielsweise in der DE-OS 19738866 beschrieben sind,
- Sorbitanfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester wie beispielsweise die Polysorbate,
- Zuckerfettsäureester und Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Zuckerfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanamide und Fettamine,
- Zuckertenside vom Typ der Alkyl- und Alkenyloligoglykoside gemäß Formel (E4-II),

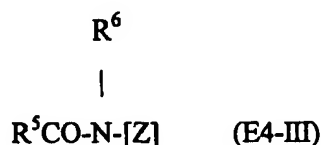


in der  $\text{R}^4$  für einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die

Übersichtsarbeit von Biemann et al. in Starch/Stärke 45, 281 (1993), B. Salka in Cosm. Toil. 108, 89 (1993) sowie J. Kahre et al. in SÖFW-Journal Heft 8, 598 (1995) verwiesen.

Die Alkyl- und Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von Glucose, ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (E4-II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p im einzelnen Molekül stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>4</sup> kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C<sub>12</sub>-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C<sub>9/11</sub>-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R<sup>5</sup> kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C<sub>12/14</sub>-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Zuckertenside vom Typ der Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide, ein nichtionisches Tensid der Formel (E4-III),



in der R<sup>5</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>6</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1,985,424, US 2,016,962 und US 2,703,798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H. Kelkenberg findet sich in Tens. Surf. Det. 25, 8 (1988). Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (E4-IV) wiedergegeben werden:



Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (E4-IV) eingesetzt, in der R<sup>8</sup> für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe steht und R<sup>7</sup>CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isosteearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (E4-IV), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder C12/14-Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich

die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

**[0039]** Als bevorzugte nichtionische Tenside haben sich die Alkylenoxid-Anlagerungsprodukte an gesättigte lineare Fettalkohole und Fettsäuren mit jeweils 2 bis 30 Mol Ethylenoxid pro Mol Fettalkohol bzw. Fettsäure erwiesen. Zubereitungen mit hervorragenden Eigenschaften werden ebenfalls erhalten, wenn sie als nichtionische Tenside Fettsäureester von ethoxyliertem Glycerin enthalten.

**[0040]** Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet. Der Alkylrest R enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

**[0041]** Weiterhin sind ganz besonders bevorzugte nichtionische Tenside die Zuckertenside. Diese können in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 - 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten sein. Mengen von 0,5 - 15 Gew.-% sind bevorzugt, und ganz besonders bevorzugt sind Mengen von 0,5 - 7,5 Gew.-%.

**[0042]** Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

**[0043]** Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeogter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

**[0044]** Die Tenside (E) werden in Mengen von 0,1- 45 Gew.%, bevorzugt 0,5 - 30 Gew.% und ganz besonders bevorzugt von 0,5- 25 Gew.%, bezogen auf das gesamte erfindungsgemäß verwendete Mittel, eingesetzt.

**[0045]** Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls kationische Tenside (E5) vom Typ der quaternären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine. Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

**[0046]** Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalzen von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropyldialkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex®, Dehyquart® und Armocare® vertrieben. Die Produkte Armocare® VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart® F-75, Dehyquart® C-4046, Dehyquart® L80 und Dehyquart® AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

**[0047]** Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid® S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

**[0048]** Ein weiteres Beispiel für ein einsetzbares kationisches Tensid stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, ein quaternäres Zuckerderivat und gemäß INCI-Nomenklatur "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

**[0049]** Die kationischen Tenside (E5) sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

**[0050]** Anionische, nichtionische, zwitterionische und/oder amphotere Tenside sowie deren Mischungen können erfindungsgemäß bevorzugt sein.

**[0051]** Weiterhin können zur vorteilhaften Voremulgierung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination (A) Emul-

gatoren (F) verwendet werden. Emulgatoren bewirken an der Phasengrenzfläche die Ausbildung von wasser- bzw. ölstabilen Adsorptionsschichten, welche die dispergierten Tröpfchen gegen Koaleszenz schützen und damit die Emulsion stabilisieren. Emulgatoren sind daher wie Tenside aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Molekülteil aufgebaut. Hydrophile Emulgatoren bilden bevorzugt O/W - Emulsionen und hydrophobe Emulgatoren bilden bevorzugt W/O - Emulsionen. Unter einer Emulsion ist eine tröpfchenförmige Verteilung (Dispersion) einer Flüssigkeit in einer anderen Flüssigkeit unter Aufwand von Energie zur Schaffung von stabilisierenden Phasengrenzflächen mittels Tensiden zu verstehen. Die Auswahl dieser emulgierenden Tenside oder Emulgatoren richtet sich dabei nach den zu dispergierenden Stoffen und der jeweiligen äußeren Phase sowie der Feinteiligkeit der Emulsion. Weiterführende Definitionen und Eigenschaften von Emulgatoren finden sich in "H.-D.Dörfner, Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, 1994". Erfindungsgemäß verwendbare Emulgatoren sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 4 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Polyole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere an Glycerin,
- Ethylenoxid- und Polyglycerin-Anlagerungsprodukte an Methylglucosid-Fettsäureester, Fettsäurealkanolamide und Fettsäureglucamide,
- C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga, wobei Oligomerisierungsgrade von 1,1 bis 5, insbesondere 1,2 bis 2,0, und Glucose als Zuckerkomponente bevorzugt sind,
- Gemische aus Alkyl-(oligo)-glucosiden und Fettalkoholen zum Beispiel das im Handel erhältliche Produkt Montanov®68,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Partialester von Polyolen mit 3-6 Kohlenstoffatomen mit gesättigten Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen,
- Sterine. Als Sterine wird eine Gruppe von Steroiden verstanden, die am C-Atom 3 des Steroid-Gerüsts eine Hydroxylgruppe tragen und sowohl aus tierischem Gewebe (Zoosterine) wie auch aus pflanzlichen Fetten (Phytosterine) isoliert werden. Beispiele für Zoosterine sind das Cholesterin und das Lanosterin. Beispiele geeigneter Phytosterine sind Ergosterin, Stigmasterin und Sitosterin. Auch aus Pilzen und Hefen werden Sterine, die sogenannten Mykosterine, isoliert.
- Phospholipide. Hierunter werden vor allem die Glucose-Phospholipide, die z.B. als Lecithine bzw. Phosphatidylcholine aus z.B. Eidotter oder Pflanzensamen (z.B. Sojabohnen) gewonnen werden, verstanden.
- Fettsäureester von Zuckern und Zuckeralkoholen, wie Sorbit,
- Polyglycerine und Polyglycerinderivate wie beispielsweise Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat (Handelsprodukt Dehymuls® PGPH),
- Lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 30 C - Atomen und deren Na-, K-, Ammonium-, Ca-, Mg- und Zn - Salze.

[0052] Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Emulgatoren bevorzugt in Mengen von 0,1 - 25 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

[0053] Bevorzugt können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindestens einen nichtionogenen Emulgator mit einem HLB-Wert von 8 bis 18, gemäß den im Römpf-Lexikon Chemie (Hrg. J. Falbe, M.Regitz), 10. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, (1997), Seite 1764, aufgeführten Definitionen enthalten. Nichtionogene Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 10 - 15 können erfindungsgemäß besonders bevorzugt sein.

[0054] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Lehre kann es bevorzugt sein, die Wirkstoffkombination (A) direkt in Färb- oder Tönungsmittel einzuarbeiten, das bedeutet, die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination (A) zusammen mit Farbstoffen und/oder Farbstoffvorprodukten einzusetzen.

[0055] Als solche können Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- (B1) und Kuppler-Typ (B2), natürliche und synthetische direktziehende Farbstoffe (C) und Vorstufen naturanaloger Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate, sowie Mischungen von Vertretern einer oder mehrerer dieser Gruppen eingesetzt werden.

[0056] Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler-Typ (B1) werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt. Geeignete Entwicklerkomponenten sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenyldiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxymethylamino-4-amino-phenol, Bis-(4-aminophenyl)amin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N

(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 741 bzw. WO 94/08970 wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol. Besonders vorteilhafte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin.

**[0057]** Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kuppler-Typ (B2) werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Beispiele für solche Kupplerkomponenten sind m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetyl-amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol, o-Aminophenol und dessen Derivate, m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol, o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol, Dibeziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethyl ether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol, Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin, Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Amino-benzomorpholin, Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on, Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol, Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

**[0058]** Besonders geeignete Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

**[0059]** Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Besonders geeignete direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikaminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoessäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

**[0060]** In der Natur vorkommende direktziehende Farbstoffe sind beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

**[0061]** Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

**[0062]** Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe "Dermatology" (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das "Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe", herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

**[0063]** Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden beispielsweise Indole und Indoline sowie deren physiologisch verträgliche Salze verwendet. Bevorzugt werden solche Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe.

Besonders vorteilhafte Eigenschaften haben 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin sowie 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

**[0064]** Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin sowie N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

**[0065]** Die Indolin- und Indol-Derivate in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden.

**[0066]** Bei der Verwendung von Farbstoff-Vorstufen vom Indolin- oder Indol-Typ kann es bevorzugt sein, diese zusammen mit mindestens einer Aminosäure und/oder mindestens einem Oligopeptid einzusetzen. Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren und  $\omega$ -Aminocarbonsäuren. Unter den  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren sind wiederum Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin besonders bevorzugt. Eine ganz besonders bevorzugte Aminosäure ist Arginin, insbesondere in freier Form, aber auch als Hydrochlorid eingesetzt.

**[0067]** Sowohl die Oxidationsfarbstoffvorprodukte als auch die direktziehenden Farbstoffe und die Vorstufen natürlicher Farbstoffe sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

**[0068]** Haarfärbemittel, insbesondere wenn die Ausfärbung oxidativ, sei es mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, erfolgt, werden üblicherweise schwach sauer bis alkalisch, d. h. auf pH-Werte im Bereich von etwa 5 bis 11, eingestellt. Zu diesem Zweck enthalten die Färbemittel Alkalisierungsmittel, üblicherweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine. Bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylbutanol und Triethanolamin sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide. Insbesondere Monoethanolamin, Triethanolamin sowie 2-Amino-2-methyl-propanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol sind im Rahmen dieser Gruppe bevorzugt. Auch die Verwendung von  $\omega$ -Aminosäuren wie  $\omega$ -Aminocaprinsäure als Alkalisierungsmittel ist möglich.

**[0069]** Erfolgt die Ausbildung der eigentlichen Haarfarben im Rahmen eines oxidativen Prozesses, so können übliche Oxidationsmittel, wie insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat verwendet werden. Die Oxidation mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel kann allerdings bevorzugt sein. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel, oder auch Enzyme verwendet werden, die Elektronen aus geeigneten Entwicklerkomponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase, Ascorbatoxidase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

**[0070]** Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels dann unmittelbar vor dem Färben der Haare mit der Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 10 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C, bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut, liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 5 bis 45, insbesondere 15 bis 30, Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

**[0071]** Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann - gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung - die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidsulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.

**[0072]** Weiterhin kann die Ausbildung der Färbung dadurch unterstützt und gesteigert werden, daß dem Mittel bestimmte Metallionen zugesetzt werden. Solche Metallionen sind beispielsweise  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,

$\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ . Besonders geeignet sind dabei  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ . Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflusst werden.

**[0073]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination (A) durch Fettstoffe (D) weiter gesteigert werden. Unter Fettstoffen sind zu verstehen Fettsäuren, Fettalkohole, natürliche und synthetische Wachse, welche sowohl in fester Form als auch flüssig in wässriger Dispersion vorliegen können, und natürliche und synthetische kosmetische Ölkomponten zu verstehen.

**[0074]** Als Fettsäuren (D1) können eingesetzt werden lineare und/oder verzweigte, gesättigte und/oder ungesättigte, Fettsäuren mit 6 - 30 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind Fettsäuren mit 10 - 22 Kohlenstoffatomen. Hierunter wären beispielsweise zu nennen die Isostearinsäuren, wie die Handelsprodukte Emersol® 871 und Emersol® 875, und Isopalmitinsäuren wie das Handelsprodukt Edenor® IP 95, sowie alle weiteren unter den Handelsbezeichnungen Edenor® (Cognis) vertriebenen Fettsäuren. Weitere typische Beispiele für solche Fettsäuren sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Besonders bevorzugt sind üblicherweise die Fettsäureschnitte, welche aus Cocosöl oder Palmöl erhältlich sind; insbesondere bevorzugt ist in der Regel der Einsatz von Stearinsäure.

**[0075]** Die Einsatzmenge beträgt dabei 0,1 - 15 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel. Bevorzugt beträgt die Menge 0,5 - 10 Gew.%, wobei ganz besonders vorteilhaft Mengen von 1 - 5 Gew.% sein können.

**[0076]** Als Fettalkohole (D2) können eingesetzt werden gesättigte, ein- oder mehrfach ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Fettalkohole mit  $\text{C}_6$  -  $\text{C}_{30}$ , bevorzugt  $\text{C}_{10}$  -  $\text{C}_{22}$ - und ganz besonders bevorzugt  $\text{C}_{12}$  -  $\text{C}_{22}$ - Kohlenstoffatomen. Einsetzbar im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Decanol, Octanol, Octenol, Dodecenol, Decenol, Octadienol, Dodecadienol, Decadienol, Oleylalkohol, Erucaalkohol, Ricinolalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Cetylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Arachidylalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Linoleylalkohol, Linolenylalkohol und Behenylalkohol, sowie deren Guerbetalkohole, wobei diese Aufzählung beispielhaften und nicht limitierenden Charakter haben soll. Die Fettalkohole stammen jedoch von bevorzugt natürlichen Fettsäuren ab, wobei üblicherweise von einer Gewinnung aus den Estern der Fettsäuren durch Reduktion ausgegangen werden kann. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ebenfalls solche Fettalkoholschnitte, die durch Reduktion natürlich vorkommender Triglyceride wie Rindertalg, Palmöl, Erdnußöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl und Leinöl oder aus deren Umeesterungsprodukten mit entsprechenden Alkoholen entstehenden Fettsäureestern erzeugt werden, und somit ein Gemisch von unterschiedlichen Fettalkoholen darstellen. Solche Substanzen sind beispielsweise unter den Bezeichnungen Stenol®, z.B. Stenol® 1618 oder Lanette®, z.B. Lanette® O oder Lorol®, z. B. Lorol® C8, Lorol® C14, Lorol® C18, Lorol® C8-18, HD-Ocenol®, Crodacol®, z.B. Crodacol® CS, Novol®, Eutanol® G, Guerbitol® 16, Guerbitol® 18, Guerbitol® 20, Isofol® 12, Isofol® 16, Isofol® 24, Isofol® 36, Isocarb® 12, Isocarb® 16 oder Isocarb® 24 käuflich zu erwerben. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch Wollwachsalkohole, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Corona®, White Swan®, Coronet® oder Fluilan® käuflich zu erwerben sind, eingesetzt werden. Die Fettalkohole werden in Mengen von 0,1 - 30 Gew.%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, bevorzugt in Mengen von 0,1 - 20 Gew.% eingesetzt.

**[0077]** Als natürliche oder synthetische Wachse (D3) können erfindungsgemäß eingesetzt werden feste Paraffine oder Isoparaffine, Carnaubawachse, Bienenwachse, Candelillawachse, Ozokerite, Ceresin, Walrat, Sonnenblumenwachs, Fruchtwachse wie beispielsweise Apfelwachs oder Citruswachs, Microwachse aus PE- oder PP. Derartige Wachse sind beispielsweise erhältlich über die Fa. Kahl & Co., Trittenau.

**[0078]** Die Einsatzmenge beträgt 0,1 - 50 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt 0,1 - 20 Gew.% und besonders bevorzugt 0,1 - 15 Gew.% bezogen auf das gesamte Mittel.

**[0079]** Zu den natürlichen und synthetischen kosmetischen Ölkörpern (D4), welche die Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination steigern können, sind beispielsweise zu zählen:

- pflanzliche Öle. Beispiele für solche Öle sind Sonnenblumenöl, Olivenöl, Sojaöl, Rapsöl, Mandelöl, Jojobaöl, Orangenöl, Weizenkeimöl, Pfirsichkernöl und die flüssigen Anteile des Kokosöls. Geeignet sind aber auch andere Triglyceridöle wie die flüssigen Anteile des Rindertalgs sowie synthetische Triglyceridöle.
- Silikonöle, insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte und quaternierte Analoga. Beispiele für solche Silikone sind die von Dow Corning unter den Bezeichnungen DC 190, DC 200, DC 344, DC 345 und DC 1501 vertriebenen Produkte sowie die Handelsprodukte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone be-



zeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquatemäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

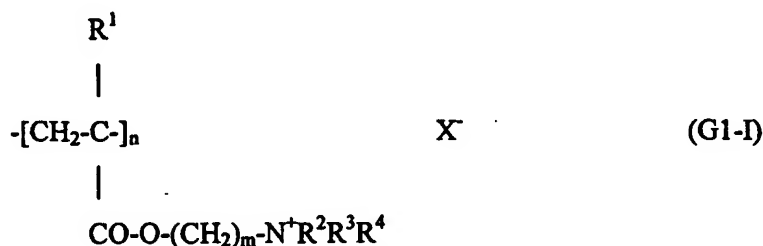
[0080] Die Einsatzmenge der natürlichen und synthetischen ölkörper in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln beträgt üblicherweise 0,1 - 30 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel, bevorzugt 0,1 - 20 Gew.%, und insbesondere 0,1 - 15 Gew.-%.

[0081] Die Gesamtmenge an Öl- und Fettkomponenten in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt üblicherweise 0,5 - 75 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel. Mengen von 0,5 - 35 Gew.-% sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0082] Als weiterhin vorteilhaft hat es sich gezeigt, daß Polymere (G) die Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination (A) unterstützen können. In einer bevorzugten Ausführungsform werden den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln daher Polymere zugesetzt, wobei sich sowohl kationische, anionische, amphotere als auch nichtionische Polymere als wirksam erwiesen haben.

[0083] Unter kationischen Polymeren (G1) sind Polymere zu verstehen, welche in der Haupt- und/oder Seitenkette eine Gruppe aufweisen, welche "temporär" oder "permanent" kationisch sein kann. Als "permanent kationisch" werden erfindungsgemäß solche Polymere bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten. Bevorzugte kationische Gruppen sind quartäre Ammoniumgruppen. Insbesondere solche Polymere, bei denen die quartäre Ammoniumgruppe über eine C1-4-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

[0084] Homopolymere der allgemeinen Formel (G1-I),



in der  $R^1 = -H$  oder  $-CH_3$  ist,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C1-4-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen,  $m = 1, 2, 3$  oder  $4$ ,  $n$  eine natürliche Zahl und  $X^-$  ein physiologisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist, sowie Copolymere, bestehend im wesentlichen aus den in Formel (G1-I) aufgeführten Monomereinheiten sowie nichtionogenen Monomereinheiten, sind besonders bevorzugte kationische Polymere. Im Rahmen dieser Polymere sind diejenigen erfindungsgemäß bevorzugt, für die mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

$R^1$  steht für eine Methylgruppe  
 $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  stehen für Methylgruppen  
 $m$  hat den Wert 2.

[0085] Als physiologisch verträgliches Gegenionen  $X^-$  kommen beispielsweise Halogenidionen, Sulfationen, Phosphationen, Methosulfationen sowie organische Ionen wie Lactat-, Citrat-, Tartrat- und Acetationen in Betracht. Bevorzugt sind Halogenidionen, insbesondere Chlorid.

[0086] Ein besonders geeignetes Homopolymer ist das, gewünschtenfalls vernetzte, Poly(methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid) mit der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-37. Die Vernetzung kann gewünschtenfalls mit Hilfe mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen, beispielsweise Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan, Methylenebisacrylamid, Diallylether, Polyallylpolyglycerylether, oder Allylethern von Zuckern oder Zuckerderivaten wie Erythritol, Pentaerythritol, Arabitol, Mannitol, Sorbitol, Sucrose oder Glucose erfolgen. Methylenebisacrylamid ist ein bevorzugtes Vernetzungsmittel.

[0087] Das Homopolymer wird bevorzugt in Form einer nichtwässrigen Polymerdispersion, die einen Polymeranteil nicht unter 30 Gew.-% aufweisen sollte, eingesetzt. Solche Polymerdispersionen sind unter den Bezeichnungen Salcare® SC 95 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mineralöl (INCI-Bezeichnung: Mineral Oil) und Tridecylpolyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) und Salcare® SC 96 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mischung von Diestern des Propylenglykols mit einer Mischung aus Capryl- und



Caprinsäure (INCI-Bezeichnung: Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) im Handel erhältlich.

**[0088]** Copolymere mit Monomereinheiten gemäß Formel (G1-I) enthalten als nichtionogene Monomereinheiten bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure-C<sub>1-4</sub>-alkylester und Methacrylsäure-C<sub>1-4</sub>-alkylester. Unter diesen nichtionogenen Monomeren ist das Acrylamid besonders bevorzugt. Auch diese Copolymere können, wie im Falle der Homopolymere oben beschrieben, vernetzt sein. Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Copolymer ist das vernetzte Acrylamid-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer. Solche Copolymere, bei denen die Monomere in einem Gewichtsverhältnis von etwa 20:80 vorliegen, sind im Handel als ca. 50 %ige nichtwässrige Polymerdispersion unter der Bezeichnung Salcare® SC 92 erhältlich.

**[0089]** Weitere bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR®400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate,
- kationische Alkylpolyglycoside gemäß der DE-PS 44 13 686,
- kationisierter Honig, beispielsweise das Handelsprodukt Honeyquat® 50,
- kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia®Guar und Jaguar® vertriebenen Produkte,
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamidimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt), diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat® 100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoalkylacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminoethylmethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich,
- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 und HM 552 angeboten werden,
- quaternierter Polyvinylalkohol,
- sowie die unter den Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

**[0090]** Gleichfalls als kationische Polymere eingesetzt werden können die unter den Bezeichnungen Polyquaternium-24 (Handelsprodukt z. B. Quatrisoft® LM 200), bekannten Polymere. Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix® VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat® ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 und Luviquat® MS 370 erhältlich sind.

**[0091]** Weitere erfindungsgemäße kationische Polymere sind die sogenannten "temporär kationischen" Polymere. Diese Polymere enthalten üblicherweise eine Aminogruppe, die bei bestimmten pH-Werten als quartäre Ammoniumgruppe und somit kationisch vorliegt. Bevorzugt sind beispielsweise Chitosan und dessen Derivate, wie sie beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Hydagen® CMF, Hydagen® HCMF, Kytamer® PC und Chitolam® NB/101 im Handel frei verfügbar sind.

**[0092]** Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind kationische Cellulose-Derivate und Chitosan und dessen Derivate, insbesondere die Handelsprodukte Polymer®JR 400, Hydagen® HCMF und Kytamer® PC, kationische Guar-Derivate, kationische Honig-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Honeyquat® 50, kationische Alkylpolyglycoside gemäß der DE-PS 44 13 686 und Polymere vom Typ Polyquaternium-37.

**[0093]** Weiterhin sind kationisierte Proteinhydrolysate zu den kationischen Polymeren zu zählen, wobei das zugrunde liegende Proteinhydrolysat vom Tier, beispielsweise aus Collagen, Milch oder Keratin, von der Pflanze, beispielsweise aus Weizen, Mais, Reis, Kartoffeln, Soja oder Mandeln, von marinen Lebensformen, beispielsweise aus Fischcollagen oder Algen, oder biotechnologisch gewonnenen Proteinhydrolysaten, stammen kann. Die den erfindungsgemäßen kationischen Derivaten zugrunde liegenden Proteinhydrolysate können aus den entsprechenden Proteinen durch eine chemische, insbesondere alkalische oder saure Hydrolyse, durch eine enzymatische Hydrolyse und/oder einer Kombination aus beiden Hydrolysearten gewonnen werden. Die Hydrolyse von Proteinen ergibt in der Regel ein Proteinhydrolysat mit einer Molekulargewichtsverteilung von etwa 100 Dalton bis hin zu mehreren tausend Dalton. Bevorzugt sind solche kationischen Proteinhydrolysate, deren zugrunde liegender Proteinanteil ein Molekulargewicht von 100

bis zu 25000 Dalton, bevorzugt 250 bis 5000 Dalton aufweist. Weiterhin sind unter kationischen Proteinhydrolysaten quaternisierte Aminosäuren und deren Gemische zu verstehen. Die Quaternisierung der Proteinhydrolysate oder der Aminosäuren wird häufig mittels quarternären Ammoniumsalzen wie beispielsweise N,N-Dimethyl-N-(n-Alkyl)-N-(2-hydroxy-3-chloro-n-propyl)-ammoniumhalogeniden durchgeführt. Weiterhin können die kationischen Proteinhydrolysate auch noch weiter derivatisiert sein. Als typische Beispiele für die erfindungsgemäßen kationischen Proteinhydrolysate und -derivate seien die unter den INCI - Bezeichnungen im "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", (seventh edition 1997, The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association 1101 17<sup>th</sup> Street, N.W., Suite 300, Washington, DC 20036-4702) genannten und im Handel erhältlichen Produkte genannt: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Hair Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Cocodimonium Hydroxypropyl Silk Amino Acids, Hydroxypropyl Arginine Lauryl/Myristyl Ether HCl, Hydroxypropyltrimonium Gelatin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Collagen, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Conchiolin Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Keratin, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Rice Bran Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Silk, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Soy Protein, Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein, Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Laurdimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein/Siloxysilicate, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Keratin, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Rice Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Silk, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Soy Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Vegetable Protein, Steardimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein, Steartrimonium Hydroxyethyl Hydrolyzed Collagen, Quaternium-76 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Collagen, Quaternium-79 Hydrolyzed Keratin, Quaternium-79 Hydrolyzed Milk Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Silk, Quaternium-79 Hydrolyzed Soy Protein, Quaternium-79 Hydrolyzed Wheat Protein.

[0094] Ganz besonders bevorzugt sind die kationischen Proteinhydrolysate und -derivate auf pflanzlicher Basis.

[0095] Bei den anionischen Polymeren (G2), welche die Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination (A) unterstützen können, handelt es sich um anionische Polymere, welche Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen aufweisen. Beispiele für anionische Monomere, aus denen derartige Polymere bestehen können, sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Dabei können die sauren Gruppen ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen. Bevorzugte Monomere sind 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und Acrylsäure.

[0096] Als ganz besonders wirkungsvoll haben sich anionische Polymere erwiesen, die als alleiniges oder Co-Monomer 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure enthalten, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen kann.

[0097] Besonders bevorzugt ist das Homopolymer der 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, das beispielsweise unter der Bezeichnung Rheothik®11-80 im Handel erhältlich ist.

[0098] Innerhalb dieser Ausführungsform kann es bevorzugt sein, Copolymere aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem nichtionogenen Monomer einzusetzen. Bezüglich der anionischen Monomere wird auf die oben aufgeführten Substanzen verwiesen. Bevorzugte nichtionogene Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylpyrrolidon, Vinylether und Vinylester.

[0099] Bevorzugte anionische Copolymere sind Acrylsäure-Acrylamid-Copolymere sowie insbesondere Polyacrylamidcopolymere mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren. Ein besonders bevorzugtes anionisches Copolymer besteht aus 70 bis 55 Mol-% Acrylamid und 30 bis 45 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegt. Dieses Copolymer kann auch vernetzt vorliegen, wobei als Vernetzungsagentien bevorzugt polyolefinisch ungesättigte Verbindungen wie Tetraallyloxyethan, Allylsucrose, Allylpentaerythrit und Methylen-bisacrylamid zum Einsatz kommen. Ein solches Polymer ist in dem Handelsprodukt Sepigel®305 der Firma SEPPIC enthalten. Die Verwendung dieses Compounds, das neben der Polymerkomponente eine Kohlenwasserstoffmischung (C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub>-Isoparaffin) und einen nichtionogenen Emulgator (Laureth-7) enthält, hat sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre als besonders vorteilhaft erwiesen.

[0100] Auch die unter der Bezeichnung Simulgel®600 als Compound mit Isohexadecan und Polysorbat-80 vertriebenen Natriumacryloyldimethyltaurat-Copolymere haben sich als erfindungsgemäß besonders wirksam erwiesen.

[0101] Ebenfalls bevorzugte anionische Homopolymere sind unvernetzte und vernetzte Polyacrylsäuren. Dabei können Allylether von Pentaerythrit, von Sucrose und von Propylen bevorzugte Vernetzungsagentien sein. Solche Ver-

bindungen sind beispielsweise unter dem Warenzeichen Carbopol® im Handel erhältlich.

**[0102]** Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, insbesondere solche mit Vernetzungen, sind ebenfalls farberhaltende Polymere. Ein mit 1,9-Decadiene vernetztes Maleinsäure-Methylvinylether-Copolymer ist unter der Bezeichnung Stabileze® QM im Handel erhältlich.

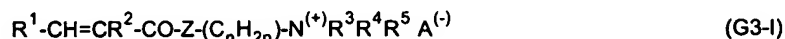
**[0103]** Weiterhin können als Polymere zur Steigerung der Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination (A) amphotere Polymere (G3) verwendet werden. Unter dem Begriff amphotere Polymere werden sowohl solche Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, als auch zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO- oder -SO<sub>3</sub>-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten.

**[0104]** Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt.

**[0105]** Weitere erfindungsgemäß einsetzbare amphotere Polymere sind die in der britischen Offenlegungsschrift 2 104 091, der europäischen Offenlegungsschrift 47 714, der europäischen Offenlegungsschrift 217 274, der europäischen Offenlegungsschrift 283 817 und der deutschen Offenlegungsschrift 28 17 369 genannten Verbindungen.

**[0106]** Bevorzugt eingesetzte amphotere Polymere sind solche Polymerisate, die sich im wesentlichen zusammensetzen aus

(a) Monomeren mit quartären Ammoniumgruppen der allgemeinen Formel (G3-I),



in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine Methylgruppe und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Z eine NH-Gruppe oder ein Sauerstoffatom, n eine ganze Zahl von 2 bis 5 und A<sup>(-)</sup> das Anion einer organischen oder anorganischen Säure ist, und

(b) monomeren Carbonsäuren der allgemeinen Formel (G3-II),



in denen R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methylgruppen sind.

**[0107]** Diese Verbindungen können sowohl direkt als auch in Salzform, die durch Neutralisation der Polymerisate, beispielsweise mit einem Alkalihydroxid, erhalten wird, erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bezüglich der Einzelheiten der Herstellung dieser Polymerisate wird ausdrücklich auf den Inhalt der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 Bezug genommen. Ganz besonders bevorzugt sind solche Polymerisate, bei denen Monomere des Typs (a) eingesetzt werden, bei denen R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Methylgruppen sind, Z eine NH-Gruppe und A<sup>(-)</sup> ein Halogenid-, Methoxysulfat- oder Ethoxysulfat-Ion ist; Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid ist ein besonders bevorzugtes Monomeres (a). Als Monomeres (b) für die genannten Polymerisate wird bevorzugt Acrylsäure verwendet.

**[0108]** Die erfindungsgemäßen Mittel können in einer weiteren Ausführungsform nichtionogene Polymere (G4) enthalten.

**[0109]** Geeignete nichtionogene Polymere sind beispielsweise:

- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind ebenfalls bevorzugte nichtionische Polymere.
- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.
- Schellack
- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden.
- Siloxane. Diese Siloxane können sowohl wasserlöslich als auch wasserunlöslich sein. Geeignet sind sowohl flüchtige als auch nichtflüchtige Siloxane, wobei als nichtflüchtige Siloxane solche Verbindungen verstanden werden, deren Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 200 °C liegt. Bevorzugte Siloxane sind Polydialkylsiloxane, wie

beispielsweise Polydimethylsiloxan, Polyalkylarylsiloxane, wie beispielsweise Polyphenylmethylsiloxan, ethoxylierte Polydialkylsiloxane sowie Polydialkylsiloxane, die Amin- und/oder Hydroxy-Gruppen enthalten.

- Glycosidisch substituierte Silicone gemäß der EP 0612759 B1.

5 [0110] Es ist erfindungsgemäß auch möglich, daß die verwendeten Zubereitungen mehrere, insbesondere zwei verschiedene Polymere gleicher Ladung und/oder jeweils ein ionisches und ein amphoterisches und/oder nicht ionisches Polymer enthalten.

[0111] Die Polymere (G) sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5, insbesondere von 0,1 bis 3 Gew.-%, sind  
10 besonders bevorzugt.

[0112] Weiterhin können in den erfindungsgemäß verwendeten Zubereitungen Proteinhydrolysate und/oder Aminosäuren und deren Derivate (H) enthalten sein. Proteinhydrolysate sind Produktgemische, die durch sauer, basisch oder enzymatisch katalysierten Abbau von Proteinen (Eiweißen) erhalten werden. Unter dem Begriff Proteinhydrolysate werden erfindungsgemäß auch Totalhydrolysate sowie einzelne Aminosäuren und deren Derivate sowie Gemische aus verschiedenen Aminosäuren verstanden. Weiterhin werden erfindungsgemäß aus Aminosäuren und Aminosäurederivaten aufgebaute Polymere unter dem Begriff Proteinhydrolysate verstanden. Zu letzteren sind beispielsweise Polyalanin, Polyasparagin, Polyserin etc. zu zählen. Weitere Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen sind L-Alanyl-L-prolin, Polyglycin, Glycyl-L-glutamin oder D/L-Methionin-S-Methylsulfoniumchlorid. Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch  $\beta$ -Aminosäuren und deren Derivate wie  $\beta$ -Alanin, Anthranilsäure oder Hippursäure eingesetzt werden. Die Molmasse der erfindungsgemäß einsetzbaren Proteinhydrolysate liegt zwischen 75, der Molmasse für Glycin, und 200000, bevorzugt beträgt die Molmasse 75 bis 50000 und ganz besonders bevorzugt 75 bis 20000 Dalton.

[0113] Erfindungsgemäß können Proteinhydrolysate sowohl pflanzlichen als auch tierischen oder marinen oder synthetischen Ursprungs eingesetzt werden.

25 [0114] Tierische Proteinhydrolysate sind beispielsweise Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Seiden- und Milcheiweiß-Proteinhydrolysate, die auch in Form von Salzen vorliegen können. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Dehylan® (Cognis), Promois® (Interorgana), Collapurin® (Cognis), Nutrilan® (Cognis), Gelita-Sol® (Deutsche Gelatine Fabriken Stoess & Co), Lexein® (Inolex) und Kerasol® (Croda) vertrieben.

[0115] Erfindungsgemäß bevorzugt ist die Verwendung von Proteinhydrolysaten pflanzlichen Ursprungs, z. B. Soja-, Mandel-, Erbsen-, Kartoffel- und Weizenproteinhydrolysate. Solche Produkte sind beispielsweise unter den Warenzeichen Gluadin® (Cognis), DiaMin® (Diamalt), Lexein® (Inolex), Hydrosol® (Croda), Hydrolupin® (Croda), Hydrosesame® (Croda), Hydrotritium® (Croda) und Crotein® (Croda) erhältlich.

35 [0116] Wenngleich der Einsatz der Proteinhydrolysate als solche bevorzugt ist, können an deren Stelle gegebenenfalls auch anderweitig erhaltene Aminosäuregemische eingesetzt werden. Ebenfalls möglich ist der Einsatz von Derivaten der Proteinhydrolysate, beispielsweise in Form ihrer Fettsäure-Kondensationsprodukte. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Bezeichnungen Lamepon® (Cognis), Lexein® (Inolex), Crolastin® (Croda) oder Crotein® (Croda) vertrieben.

[0117] Die Proteinhydrolysate oder deren Derivate sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% sind  
40 besonders bevorzugt.

[0118] Weiterhin kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die Wirkung der Wirkstoffkombination (A) durch UV - Filter (I) optimiert werden. Die erfindungsgemäß zu verwendenden UV-Filter unterliegen hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer physikalischen Eigenschaften keinen generellen Einschränkungen. Vielmehr eignen sich alle im Kosmetikbereich einsetzbaren UV-Filter, deren Absorptionsmaximum im UVA(315-400 nm)-, im UVB(280-315nm)- oder im UVC(<280 nm)-Bereich liegt. UV-Filter mit einem Absorptionsmaximum im UVB-Bereich, insbesondere im Bereich von etwa 280 bis etwa 300 nm, sind besonders bevorzugt.

45 [0119] Die erfindungsgemäß verwendeten UV-Filter können beispielsweise ausgewählt werden aus substituierten Benzophenonen, p-Aminobenzoessäureestern, Diphenylacrylsäureestern, Zimtsäureestern, Salicylsäureestern, Benzimidazolen und o-Aminobenzoessäureestern.

50 [0120] Beispiele für erfindungsgemäß verwendbar UV-Filter sind 4-Amino-benzoessäure, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilin-methylsulfat, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat (Homosalate), 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Benzophenone-3; Uvinul®M 40, Uvasorb®MET, Neo Heliopan®BB, Eusolex®4360), 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze (Phenylbenzimidazole sulfonic acid; Parsol®HS; Neo Heliopan®Hydro), 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methan-sulfonsäure) und deren Salze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion (Butyl methoxydibenzoylmethane; Parsol®1789, Eusolex®9020),  $\alpha$ -(2-Oxoborn-3-yliden)-toluol-4-sulfonsäure und deren Salze, ethoxylierte 4-Aminobenzoessäure-äthylester (PEG-25 PABA; Uvinul®P 25), 4-Dimethylaminobenzoessäure-2-äthylhexylester (Octyl Dimethyl PABA; Uvasorb®DMO, Escalol®507, Eusolex®6007), Salicylsäure-2-äthylhexylester (Octyl

Salicylat; Escalol®587, Neo Heliopan®OS, Uvinul®O18), 4-Methoxyzimtsäure-isopentylester (Isoamyl p-Methoxycinnamate; Neo Heliopan®E 1000), 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester (Octyl Methoxycinnamate; Parsol®MCX, Escalol®557, Neo Heliopan®AV), 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz (Benzophenone-4; Uvinul®MS 40; Uvasorb®S 5), 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher (4-Methylbenzylidene camphor; Parsol®5000, Eusolex®6300), 3-Benzyliden-campher (3-Benzylidene camphor), 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2,4,6-Triani-  
 lino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und deren Ethylester, Polymere des N-((2 und 4)-[2-oxoborn-3-ylidenmethyl]benzyl)-acrylamids, 2,4-Dihydroxybenzophenon (Benzophenone-1; Uvasorb®20 H, Uvinul®400), 1,1'-Diphenylacrylonitrilsäure-2-ethylhexyl-ester (Octocrylene; Eusolex®OCR, Neo Heliopan®Type 303, Uvinul®N 539 SG), o-Aminobenzoessäure-menthylester (Menthyl Anthranilate; Neo Heliopan®MA), 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon (Benzophenone-2; Uvinul®D-50), 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon (Benzophenone-6), 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5-natriumsulfonat und 2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester. Bevorzugt sind 4-Amino-benzoessäure, N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)anilin-methylsulfat, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexylsalicylat, 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 3,3'-(1,4-Phenylendimethylen)-bis(7,7-dimethyl-2-oxo-bi-  
 cyclo-[2.2.1]hept-1-yl-methan-sulfonsäure) und deren Salze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, α-(2-Oxoborn-3-yliden)-toluol-4-sulfonsäure und deren Salze, ethoxilierte 4-Aminobenzoessäure-ethylester, 4-Dimethylaminobenzoessäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäure-isopentylester, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und deren Natriumsalz, 3-(4'-Methylbenzyliden)-D,L-Campher, 3-Benzyliden-campher, 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2,4,6-Triani-  
 lino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxi)-1,3,5-triazin, 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und deren Ethylester, Polymere des N-((2 und 4)-[2-oxoborn-3-ylidenmethyl]benzyl)-acrylamid. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Kalium-, Natrium- und Triethanolaminsalze, 1-(4-tert.-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl-ester und 3-(4'-Methylbenzyliden)-D, L-Campher.

**[0121]** Bevorzugt sind solche UV-Filter, deren molarer Extinktionskoeffizient am Absorptionsmaximum oberhalb von 15 000, insbesondere oberhalb von 20000, liegt.

**[0122]** Weiterhin wurde gefunden, daß bei strukturell ähnlichen UV-Filtern in vielen Fällen die wasserunlösliche Verbindung im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre die höhere Wirkung gegenüber solchen wasserlöslichen Verbindungen aufweist, die sich von ihr durch eine oder mehrere zusätzlich ionische Gruppen unterscheiden. Als wasserunlöslich sind im Rahmen der Erfindung solche UV-Filter zu verstehen, die sich bei 20 °C zu nicht mehr als 1 Gew.-%, insbesondere zu nicht mehr als 0,1 Gew.-%, in Wasser lösen. Weiterhin sollten diese Verbindungen in üblichen kosmetischen Ölkomponenten bei Raumtemperatur zu mindestens 0,1, insbesondere zu mindestens 1 Gew.-% löslich sein. Die Verwendung wasserunlöslicher UV-Filter kann daher erfindungsgemäß bevorzugt sein.

**[0123]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind solche UV-Filter bevorzugt, die eine kationische Gruppe, insbesondere eine quartäre Ammoniumgruppe, aufweisen.

**[0124]** Diese UV-Filter weisen die allgemeine Struktur U - Q auf.

**[0125]** Der Strukturteil U steht dabei für eine UV-Strahlen absorbierende Gruppe. Diese Gruppe kann sich im Prinzip von den bekannten, im Kosmetikbereich einsetzbaren, oben genannten UV-Filtern ableiten, in dem eine Gruppe, in der Regel ein Wasserstoffatom, des UV-Filters durch eine kationische Gruppe Q, insbesondere mit einer quartären Aminofunktion, ersetzt wird.

Verbindungen, von denen sich der Strukturteil U ableiten kann, sind beispielsweise

- substituierte Benzophenone,
- p-Aminobenzoessäureester,
- Diphenylacrylsäureester,
- Zimtsäureester,
- Salicylsäureester,
- Benzimidazole und
- o-Aminobenzoessäureester.

**[0126]** Strukturteile U, die sich vom Zimtsäureamid oder vom N,N-Dimethylamino-benzoessäureamid ableiten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

**[0127]** Die Strukturteile U können prinzipiell so gewählt werden, daß das Absorptionsmaximum der UV-Filter sowohl im UVA(315-400 nm)-, als auch im UVB(280-315nm)- oder im UVC(<280 nm)-Bereich liegen kann. UV-Filter mit einem Absorptionsmaximum im UVB-Bereich, insbesondere im Bereich von etwa 280 bis etwa 300 nm, sind besonders bevorzugt.

**[0128]** Weiterhin wird der Strukturteil U, auch in Abhängigkeit von Strukturteil Q, bevorzugt so gewählt, daß der molare Extinktionskoeffizient des UV-Filters am Absorptionsmaximum oberhalb von 15 000, insbesondere oberhalb

von 20000, liegt.

[0129] Der Strukturteil Q enthält als kationische Gruppe bevorzugt eine quartäre Ammoniumgruppe. Diese quartäre Ammoniumgruppe kann prinzipiell direkt mit dem Strukturteil U verbunden sein, so daß der Strukturteil U einen der vier Substituenten des positiv geladenen Stickstoffatoms darstellt. Bevorzugt ist jedoch einer der vier Substituenten am positiv geladenen Stickstoffatom eine Gruppe, insbesondere eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, die als Verbindung zwischen dem Strukturteil U und dem positiv geladenen Stickstoffatom fungiert.

[0130] Vorteilhafterweise hat die Gruppe Q die allgemeine Struktur  $-(CH_2)_x-N^+R^1R^2R^3 X^-$ , in der x steht für eine ganze Zahl von 1 bis 4,  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander stehen für  $C_{1-4}$ -Alkylgruppen,  $R^3$  steht für eine  $C_{1-22}$ -Alkylgruppe oder eine Benzylgruppe und  $X^-$  für ein physiologisch verträgliches Anion. Im Rahmen dieser allgemeinen Struktur steht x bevorzugt für die Zahl 3,  $R^1$  und  $R^2$  jeweils für eine Methylgruppe und  $R^3$  entweder für eine Methylgruppe oder eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 8 bis 22, insbesondere 10 bis 18, Kohlenstoffatomen.

[0131] Physiologisch verträgliche Anionen sind beispielsweise anorganische Anionen wie Halogenide, insbesondere Chlorid, Bromid und Fluorid, Sulfationen und Phosphationen sowie organische Anionen wie Lactat, Citrat, Acetat, Tartrat, Methosulfat und Tosylat.

[0132] Zwei bevorzugte UV-Filter mit kationischen Gruppen sind die als Handelsprodukte erhältlichen Verbindungen Zimtsäureamidopropyl-trimethylammoniumchlorid (Incroquat® UV-283) und Dodecyl-dimethylaminobenzamidopropyl-dimethylammoniumtosylat (Escalol® HP 610).

[0133] Selbstverständlich umfaßt die erfindungsgemäße Lehre auch die Verwendung einer Kombination von mehreren UV-Filtern. Im Rahmen dieser Ausführungsform ist die Kombination mindestens eines wasserunlöslichen UV-Filters mit mindestens einem UV-Filter mit einer kationischen Gruppe bevorzugt.

[0134] Die UV-Filter (I) sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln üblicherweise in Mengen 0,1-5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,4-2,5 Gew.-% sind bevorzugt.

[0135] Weitere Bestandteile der erfindungsgemäßen Mittel, welche die Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination (A) unterstützen können sind die 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure und deren Derivate (J). Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der Wirkstoffkombination mit Derivaten der 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure. Bevorzugt sind die Natrium-, Kalium-, Calcium-, Magnesium- oder Ammoniumsalze, bei denen das Ammoniumion neben Wasserstoff eine bis drei  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppen trägt. Das Natriumsalz ist ganz besonders bevorzugt. Die eingesetzten Mengen in den erfindungsgemäßen Mitteln betragen 0,05 bis 10 Gew.%, bezogen auf das gesamte Mittel, besonders bevorzugt 0,1 bis 5, und insbesondere 0,1 bis 3 Gew.-%.

[0136] Ebenfalls als vorteilhaft hat sich die Verwendung der Wirkstoffkombination (A) zusammen mit Vitaminen, Provitaminen und Vitaminvorstufen sowie deren Derivaten (K) erwiesen.

[0137] Dabei sind erfindungsgemäß solche Vitamine, Pro-Vitamine und Vitaminvorstufen bevorzugt, die üblicherweise den Gruppen A, B, C, E, F und H zugeordnet werden.

[0138] Zur Gruppe der als Vitamin A bezeichneten Substanzen gehören das Retinol (Vitamin  $A_1$ ) sowie das 3,4-Dihydroretinol (Vitamin  $A_2$ ). Das  $\beta$ -Carotin ist das Provitamin des Retinols. Als Vitamin A-Komponente kommen erfindungsgemäß beispielsweise Vitamin A-Säure und deren Ester, Vitamin A-Aldehyd und Vitamin A-Alkohol sowie dessen Ester wie das Palmitat und das Acetat in Betracht. Die erfindungsgemäß verwendeten Zubereitungen enthalten die Vitamin A-Komponente bevorzugt in Mengen von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung.

[0139] Zur Vitamin B-Gruppe oder zu dem Vitamin B-Komplex gehören u. a.

- Vitamin  $B_1$  (Thiamin)
- Vitamin  $B_2$  (Riboflavin)
- Vitamin  $B_3$ . Unter dieser Bezeichnung werden häufig die Verbindungen Nicotinsäure und Nicotinsäureamid (Niacinamid) geführt. Erfindungsgemäß bevorzugt ist das Nicotinsäureamid, das in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten ist.
- Vitamin  $B_5$  (Pantothensäure, Panthenol und Pantolacton). Im Rahmen dieser Gruppe wird bevorzugt das Panthenol und/oder Pantolacton eingesetzt. Erfindungsgemäß einsetzbare Derivate des Panthenols sind insbesondere die Ester und Ether des Panthenols sowie kationisch derivatisierte Panthenole. Einzelne Vertreter sind beispielsweise das Panthenoltriacetat, der Panthenolmonoethylether und dessen Monoacetat sowie die in der WO 92/13829 offenbarten kationischen Panthenolderivate. Die genannten Verbindungen des Vitamin  $B_5$ -Typs sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 - 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten. Mengen von 0,1-5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.
- Vitamin  $B_6$  (Pyridoxin sowie Pyridoxamin und Pyridoxal).

[0140] Vitamin C (Ascorbinsäure). Vitamin C wird in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt. Die Verwendung in Form des Palmitinsäureesters, der Glucoside oder Phosphate kann bevorzugt sein. Die Verwendung in Kombination mit Tocopherolen kann ebenfalls

bevorzugt sein.

**[0141]** Vitamin E (Tocopherole, insbesondere  $\alpha$ -Tocopherol). Tocopherol und seine Derivate, worunter insbesondere die Ester wie das Acetat, das Nicotinat, das Phosphat und das Succinat fallen, sind in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05-1 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

5 Vitamin F. Unter dem Begriff "Vitamin F" werden üblicherweise essentielle Fettsäuren, insbesondere Linolsäure, Linolensäure und Arachidonsäure, verstanden.

**[0142]** Vitamin H. Als Vitamin H wird die Verbindung (3aS,4S, 6aR)-2-Oxohexahydrothienol[3,4-d]-imidazol-4-valeriansäure bezeichnet, für die sich aber inzwischen der Trivialname Biotin durchgesetzt hat. Biotin ist in den erfindungsgemäß verwendeten Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,0001 bis 1,0 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,001 bis 10 0,01 Gew.-% enthalten.

**[0143]** Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Mittel Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen aus den Gruppen A, B, E und H.

**[0144]** Panthenol, Pantolacton, Pyridoxin und seine Derivate sowie Nicotinsäureamid und Biotin sind besonders bevorzugt.

15 **[0145]** Schließlich lassen sich die vorteilhaften Effekte der Wirkstoffkombination (A) auch durch den zusätzlichen Einsatz von Pflanzenextrakten (L) steigern.

**[0146]** Üblicherweise werden diese Extrakte durch Extraktion der gesamten Pflanze hergestellt. Es kann aber in einzelnen Fällen auch bevorzugt sein, die Extrakte ausschließlich aus Blüten und/oder Blättern der Pflanze herzustellen.

20 **[0147]** Hinsichtlich der erfindungsgemäß verwendbaren Pflanzenextrakte wird insbesondere auf die Extrakte hingewiesen, die in der auf Seite 44 der 3. Auflage des Leitfadens zur Inhaltsstoffdeklaration kosmetischer Mittel, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege und Waschmittel e.V. (IKW), Frankfurt, beginnenden Tabelle aufgeführt sind.

25 **[0148]** Erfindungsgemäß sind vor allem die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Henna, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel bevorzugt.

30 **[0149]** Besonders bevorzugt sind die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Hauhechel, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel.

**[0150]** Ganz besonders für die erfindungsgemäße Verwendung geeignet sind die Extrakte aus Grünem Tee, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi und Melone.

35 **[0151]** Als Extraktionsmittel zur Herstellung der genannten Pflanzenextrakte können Wasser, Alkohole sowie deren Mischungen verwendet werden. Unter den Alkoholen sind dabei niedrigere Alkohole wie Ethanol und Isopropanol, insbesondere aber mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol und Propylenglykol, sowohl als alleiniges Extraktionsmittel als auch in Mischung mit Wasser, bevorzugt. Pflanzenextrakte auf Basis von Wasser/Propylenglykol im Verhältnis 1: 10 bis 10:1 haben sich als besonders geeignet erwiesen.

40 **[0152]** Die Pflanzenextrakte können erfindungsgemäß sowohl in reiner als auch in verdünnter Form eingesetzt werden. Sofern sie in verdünnter Form eingesetzt werden, enthalten sie üblicherweise ca. 2 - 80 Gew.-% Aktivsubstanz und als Lösungsmittel das bei ihrer Gewinnung eingesetzte Extraktionsmittel oder Extraktionsmittelgemisch.

**[0153]** Weiterhin kann es bevorzugt sein, in den erfindungsgemäßen Mitteln Mischungen aus mehreren, insbesondere aus zwei, verschiedenen Pflanzenextrakten einzusetzen.

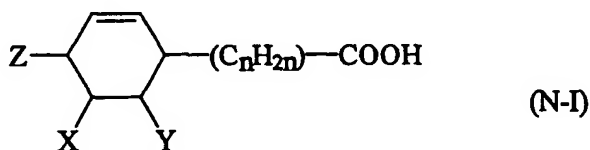
45 **[0154]** Zusätzlich kann es sich als vorteilhaft erweisen, wenn neben der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination (A) Penetrationshilfsstoffe und/oder Quellmittel (M) enthalten sind. Hierzu sind beispielsweise zu zählen Harnstoff und Harnstoffderivate, Guanidin und dessen Derivate, Arginin und dessen Derivate, Wasserglas, Imidazol und dessen Derivate, Histidin und dessen Derivate, Benzylalkohol, Glycerin, Glykol und Glykolether, Propylenglykol und Propylenglykolether, beispielsweise Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Diöle und Triöle, und insbesondere 1,2-Diöle und 1,3-Diöle wie beispielsweise 1,2-Propandiol, 1,2-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,3-Propandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Pentandiol, 1,4-Butandiol.

50 **[0155]** Vorteilhaft im Sinne der Erfindung können weiterhin kurzkettige Carbonsäuren (N) die Wirkungen des Wirkstoffes (A) unterstützen. Unter kurzkettigen Carbonsäuren und deren Derivaten im Sinne der Erfindung werden Carbonsäuren verstanden, welche gesättigt oder ungesättigt und/oder geradkettig oder verzweigt oder cyclisch und/oder aromatisch und/oder heterocyclisch sein können und ein Molekulargewicht kleiner 750 aufweisen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung können gesättigte oder ungesättigte geradkettige oder verzweigte Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von 1 bis zu 16 C-Atomen in der Kette sein, ganz besonders bevorzugt sind solche mit einer Kettenlänge von 1 bis zu 12 C - Atomen in der Kette.



[0156] Die kurzkettigen Carbonsäuren im Sinne der Erfindung können ein, zwei, drei oder mehr Carboxygruppen aufweisen. Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Carbonsäuren mit mehreren Carboxygruppen, insbesondere Di- und Tricarbonsäuren. Die Carboxygruppen können ganz oder teilweise als Ester, Säureanhydrid, Lacton, Amid, Imid-  
 5 sähure, Lactam, Lactim, Dicarboximid, Carbohydrazid, Hydrazon, Hydroxam, Hydroxim, Amidin, Amidoxim, Nitril, Phosphon- oder Phosphatester vorliegen. Die erfindungsgemäßen Carbonsäuren können selbstverständlich entlang der Kohlenstoffkette oder des Ringgerüsts substituiert sein. Zu den Substituenten der erfindungsgemäßen Carbonsäuren sind beispielsweise zu zählen C1-C8-Alkyl-, C2-C8-Alkenyl-, Aryl-, Aralkyl- und Aralkenyl-, Hydroxymethyl-, C2-C8-Hydroxyalkyl-, C2-C8-Hydroxyalkenyl-, Aminomethyl-, C2-C8-Aminoalkyl-, Cyano-, Formyl-, Oxo-, Thioxo-, Hydroxy-, Mercapto-, Amino-, Carboxy- oder Iminogruppen. Bevorzugte Substituenten sind C1-C8-Alkyl-, Hydroxymethyl-, Hydroxy-, Amino- und Carboxygruppen. Besonders bevorzugt sind Substituenten in  $\alpha$ -Stellung. Ganz besonders bevorzugte Substituenten sind Hydroxy-, Alkoxy- und Aminogruppen, wobei die Aminofunktion gegebenenfalls durch Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- und/oder Alkenylreste weiter substituiert sein kann. Weiterhin sind ebenfalls bevorzugte Carbonsäure-  
 10 derivate die Phosphon- und Phosphatester.

[0157] Als Beispiele für erfindungsgemäße Carbonsäuren seien genannt Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, Pivalinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Glycerinsäure, Glyoxylsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Propiolsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Elaidinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Muconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Camphersäure, Benzoessäure, o,m,p-Phthalsäure, Naphthoesäure, Toluoylsäure, Hydratropasäure, Atropasäure, Zimtsäure, Isonicotinsäure, Nicotinsäure, Bicarbaminsäure, 4,4'-Dicyano-6,6'-binicotinsäure, 8-Carbamoyloctansäure, 1,2,4-Pentantricarbonsäure, 2-Pyrrolcarbonsäure, 1,2,4,6,7-Naphthalinpentaessigsäure, Malonaldehydsäure, 4-Hydroxy-phthalamidsäure, 1-Pyrazolcarbonsäure, Gallussäure oder Propantricarbonsäure, eine Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird durch Verbindungen der allgemeinen Formel (N-I),  
 20



in der Z steht für eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, n für eine Zahl von 4 bis 12 sowie eine der beiden Gruppen X und Y für eine COOH-Gruppe und die andere für Wasserstoff oder einen Methyl- oder Ethylrest, Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel (N-I), die zusätzlich noch 1 bis 3 Methyl- oder Ethylsubstituenten am Cyclohexenring tragen sowie Dicarbonsäuren, die aus den Dicarbonsäuren gemäß Formel (N-I) formal durch Anlagerung eines Moleküls Wasser an die Doppelbindung im Cyclohexenring entstehen.  
 35

[0158] Dicarbonsäuren der Formel (N-I) sind in der Literatur bekannt.

[0159] Ein Herstellungsverfahren ist beispielsweise der US-Patentschrift 3,753,968 zu entnehmen. Die deutsche Patentschrift 22 50 055 offenbart die Verwendung dieser Dicarbonsäuren in flüssigen Seifenmassen. Aus der deutschen Offenlegungsschrift 28 33 291 sind deodorierende Mittel bekannt, die Zink- oder Magnesiumsalze dieser Dicarbonsäuren enthalten. Schließlich sind aus der deutschen Offenlegungsschrift 35 03 618 Mittel zum Waschen und Spülen der Haare bekannt, bei denen durch Zusatz dieser Dicarbonsäuren eine merklich verbesserte haarkosmetische Wirkung der im Mittel enthaltenen wasserlöslichen ionischen Polymeren erhalten wird. Schließlich sind aus der deutschen Offenlegungsschrift 197 54 053 Mittel zur Haarbehandlung bekannt, welche pflegende Effekte aufweisen. Keiner dieser Schriften ist jedoch ein Hinweis auf die synergistische Wirkung mit der Wirkstoffkombination (A) zu entnehmen.  
 40

[0160] Die Dicarbonsäuren der Formel (N-I) können beispielsweise durch Umsetzung von mehrfach ungesättigten Dicarbonsäuren mit ungesättigten Monocarbonsäuren in Form einer Diels-Alder-Cyclisierung hergestellt werden. Üblicherweise wird man von einer mehrfach ungesättigten Fettsäure als Dicarbonsäurekomponente ausgehen. Bevorzugt ist die aus natürlichen Fetten und Ölen zugängliche Linolsäure. Als Monocarbonsäurekomponente sind insbesondere Acrylsäure, aber auch z.B. Methacrylsäure und Crotonsäure bevorzugt. Üblicherweise entstehen bei Reaktionen nach Diels-Alder Isomerengemische, bei denen eine Komponente im Überschuß vorliegt. Diese Isomerengemische können erfindungsgemäß ebenso wie die reinen Verbindungen eingesetzt werden.  
 50

[0161] Erfindungsgemäß einsetzbar neben den bevorzugten Dicarbonsäuren gemäß Formel (N-I) sind auch solche Dicarbonsäuren, die sich von den Verbindungen gemäß Formel (N-I) durch 1 bis 3 Methyl- oder Ethyl-Substituenten am Cyclohexyrling unterscheiden oder aus diesen Verbindungen formal durch Anlagerung von einem Molekül Wasser an die Doppelbindung des Cyclohexenrings gebildet werden.  
 55

[0162] Als erfindungsgemäß besonders wirksam hat sich die Dicarbonsäure(-mischung) erwiesen, die durch Umsetzung von Linolsäure mit Acrylsäure entsteht. Es handelt sich dabei um eine Mischung aus 5- und 6-Carboxy-4-hexyl-

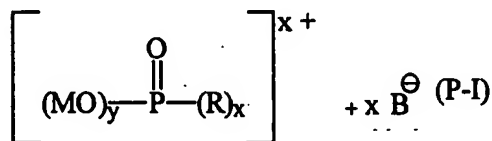


2-cyclohexen-1-octansäure. Solche Verbindungen sind kommerziell unter den Bezeichnungen Westvaco Diacid® 1550 und Westvaco Diacid® 1595 (Hersteller: Westvaco) erhältlich.

**[0163]** Neben den zuvor beispielhaft aufgeführten erfindungsgemäßen kurzkettigen Carbonsäuren selbst können auch deren physiologisch verträgliche Salze erfindungsgemäß eingesetzt werden. Beispiele für solche Salze sind die Alkali-, Erdalkali-, Zinksalze sowie Ammoniumsalze, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung auch die Mono-, Di- und Trimethyl-, -ethyl- und -hydroxyethyl-Ammoniumsalze zu verstehen sind. Ganz besonders bevorzugt können im Rahmen der Erfindung jedoch mit alkalisch reagierenden Aminosäuren, wie beispielsweise Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin, neutralisierte Säuren eingesetzt werden. Weiterhin kann es aus Formulierungsgründen bevorzugt sein, die Carbonsäure aus den wasserlöslichen Vertretern, insbesondere den wasserlöslichen Salzen, auszuwählen.

**[0164]** Weiterhin ist es erfindungsgemäß bevorzugt, Hydroxycarbonsäuren und hierbei wiederum insbesondere die Dihydroxy-, Trihydroxy- und Polyhydroxycarbonsäuren sowie die Dihydroxy-, Trihydroxy- und Polyhydroxy- di-, tri- und polycarbonsäuren gemeinsam mit der Wirkstoffkombination (A) einzusetzen. Hierbei hat sich gezeigt, daß neben den Hydroxycarbonsäuren auch die Hydroxycarbonsäureester sowie die Mischungen aus Hydroxycarbonsäuren und deren Estern als auch polymere Hydroxycarbonsäuren und deren Ester ganz besonders bevorzugt sein können. Bevorzugte Hydroxycarbonsäureester sind beispielsweise Vollester der Glycolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Citronensäure. Weitere grundsätzlich geeigneten Hydroxycarbonsäureester sind Ester der  $\beta$ -Hydroxypropionsäure, der Tartronsäure, der D-Gluconsäure, der Zuckersäure, der Schleimsäure oder der Glucuronsäure. Als Alkoholkomponente dieser Ester eignen sich primäre, lineare oder verzweigte aliphatische Alkohole mit 8 - 22 C-Atomen, also z.B. Fettalkohole oder synthetische Fettalkohole. Dabei sind die Ester von C12-C15-Fettalkoholen besonders bevorzugt. Ester dieses Typs sind im Handel erhältlich, z.B. unter dem Warenzeichen Cosmacol® der EniChem, Augusta Industriale. Besonders bevorzugte Polyhydroxypolycarbonsäuren sind Polymilchsäure und Polyweinsäure sowie deren Ester.

**[0165]** Letzlich erweist es sich als vorteilhaft, wenn in den erfindungsgemäßen Mitteln zusätzlich zu der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination (A) Phospholipide der Formel (P-I)



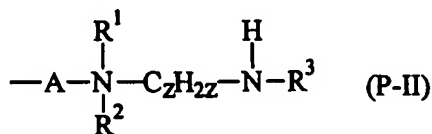
enthalten sind.

**[0166]** In der Formel (P-I) steht y für eine ganze Zahl von 0 bis 2, x für eine ganze Zahl von 1 bis 3 mit der Maßgabe, daß die Summe aus x und y gleich 3 ist.

**[0167]** In den erfindungsgemäß einzusetzenden Phospholipiden steht ferner M für Wasserstoff, ein Äquivalent eines Alkali- oder Erdalkalimetallkations, ein Ammoniumkation oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxygruppe(n) substituiert ist. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, bei denen M für ein Natriumkation steht.

**[0168]** Weiterhin steht B in der Formel (P-I) der erfindungsgemäß einzusetzenden Wirkstoffe für ein Äquivalent eines physiologisch verträglichen Anions. Als Anion eignen sich z.B. Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Perchlorat, Tetrafluorborat, Tetraphenylborat und Tetrachlorozinkat. Bevorzugt ist das Chloridion.

**[0169]** R steht in den erfindungsgemäßen Wirkstoffen der Formel (P-I) für einen Rest der Formel (P-II),



in der z für eine ganze Zahl von 1 bis 4, insbesondere für 3, steht und R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest stehen, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Hydroxygruppe(n) oder einer Acylgruppe substituiert ist.

**[0170]** A steht erfindungsgemäß für eine der Einheiten -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- oder -O-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-, wobei die Einheit -O-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>- besonders bevorzugt ist.

**[0171]** Der Rest R<sup>3</sup> steht für

- (a) einen verzweigten oder unverzweigten, gesättigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Acylrest oder  
 (b) einen verzweigten oder unverzweigten, einfach oder mehrfach ungesättigten C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Acylrest.

[0172] Besonders bevorzugte gesättigte Reste R<sup>3</sup> sind der Rest der Stearinsäure sowie die Reste der Mischung der Fettsäuren, die man aus Kokosöl gewinnt.

[0173] Ein besonders bevorzugter ungesättigter Rest R<sup>3</sup> ist der Rest der Linolsäure. Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich Verbindungen der Formel (P-I), bei denen R<sup>3</sup> der Rest der Linolsäure ist, durch eine höhere Verträglichkeit mit dem Emulgatorsystem auszeichnen. Dies bedeutet, daß sich diese Substanzen leichter in die Formulierungen einarbeiten lassen. Weiterhin weisen Formulierungen mit Verbindungen der Formel (P-I), bei denen R<sup>3</sup> für den Rest der Linolsäure steht, einen deutlich höheren Pflegeeffekt im Vergleich zu Verbindungen mit gesättigten Fettsäureresten auf.

[0174] Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methylgruppen sind bevorzugte Alkylgruppen. Ganz besonders bevorzugt sind Methylgruppen.

[0175] Verbindungen der Formel (P-I) sind bereits bekannt. So werden in der EP-A1-13 713 die tensidischen Eigenschaften dieser Verbindungen allgemein beschrieben. Ferner ist aus der DE-A1-44 08 506 der Einsatz einer Verbindung der Formel (P-I) in Haarfärbemitteln bereits bekannt. Diesen Schriften sind aber keine Hinweise auf die vorteilhafte Verwendung gemeinsam mit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination (A) zu entnehmen.

[0176] Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (P-I) sind die unter den INCI-Bezeichnungen Linoleamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate, Cocamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate und Stearamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate bekannten Substanzen. Diese werden beispielsweise von der Firma Mona unter den Handelsbezeichnungen Phospholipid EFA®, Phospholipid PTC® sowie Phospholipid SV® vertrieben.

[0177] Als weitere vorteilhafte Komponente enthalten die erfindungsgemäßen Mittel ferner mindestens ein Verdickungsmittel (V). Bezüglich dieser Verdickungsmittel bestehen keine prinzipiellen Einschränkungen. Obwohl prinzipiell sowohl organische als auch rein anorganische Verdickungsmittel zum Einsatz kommen können, können die organischen Verdickungsmittel erfindungsgemäß bevorzugt sein.

[0178] Gemäß einer Ausführungsform handelt es sich bei dem Verdickungsmittel um ein anionisches, synthetisches Polymer. Bevorzugte anionische Gruppen sind die Carboxylat- und die Sulfonatgruppe.

[0179] Beispiele für anionische Monomere, aus denen die polymeren anionischen Verdickungsmittel bestehen können, sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäureanhydrid und 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure. Dabei können die sauren Gruppen ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegen. Bevorzugte Monomere sind Maleinsäureanhydrid sowie insbesondere 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure und Acrylsäure.

[0180] Bevorzugte anionische Homopolymere sind unvernetzte und vernetzte Polyacrylsäuren. Dabei können Allyl-ether von Pentaerythrit, von Sucrose und von Propylen bevorzugte Vernetzungsagentien sein. Solche Verbindungen sind beispielsweise unter dem Warenzeichen Carbopol® im Handel erhältlich. Ebenfalls bevorzugt ist das Homopolymer der 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, das beispielsweise unter der Bezeichnung Rheothik® 11-80 im Handel erhältlich ist.

[0181] Innerhalb dieser ersten Ausführungsform kann es weiterhin bevorzugt sein, Copolymere aus mindestens einem anionischen Monomer und mindestens einem nichtionogenen Monomer einzusetzen. Bezüglich der anionischen Monomere wird auf die oben aufgeführten Substanzen verwiesen. Bevorzugte nichtionogene Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Itaconsäuremono- und -diester, Vinylpyrrolidon, Vinylether und Vinylester.

[0182] Bevorzugte anionische Copolymere sind beispielsweise Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylestern, wie sie unter der INCI-Deklaration Acrylates Copolymere vertrieben werden. Ein bevorzugtes Handelsprodukt ist beispielsweise Aculyne® 33 der Firma Rohm & Haas. Weiterhin bevorzugt sind aber auch Copolymere aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylestern und den Estern einer ethylenisch ungesättigten Säure und einem alkoxylierten Fettalkohol. Geeignete ethylenisch ungesättigte Säuren sind insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure und Itaconsäure; geeignete alkoxylierte Fettalkohole sind insbesondere Steareth-20 oder Ceteth-20. Derartige Copolymere werden von der Firma Rohm & Haas unter der Handelsbezeichnung Aculyne® 22 sowie von der Firma National Starch unter den Handelsbezeichnungen Structure® 2001 und Structure® 3001 vertrieben.

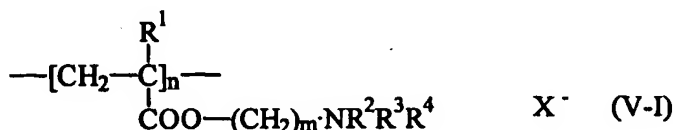
[0183] Bevorzugte anionische Copolymere sind weiterhin Acrylsäure-Acrylamid-Copolymere sowie insbesondere Polyacrylamidcopolymere mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren. Ein besonders bevorzugtes anionisches Copolymer besteht aus 70 bis 55 Mol-% Acrylamid und 30 bis 45 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, wobei die Sulfonsäuregruppe ganz oder teilweise als Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Mono- oder Triethanolammonium-Salz vorliegt. Dieses Copolymer kann auch vernetzt vorliegen, wobei als Vernetzungsagentien bevorzugt polyolefinisch ungesättigte Verbindungen wie Tetraallyloxythan, Allylsucrose, Allylpentaerythrit und Methylen-bisacrylamid zum Ein-

satz kommen. Ein solches Polymer ist in den Handelsprodukten Sepigel®305 und Simulgel® 600 der Firma SEPPIC enthalten. Die Verwendung dieser Compounds, die neben der Polymerkomponente eine Kohlenwasserstoffmischung (C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub>-Isoparaffin beziehungsweise Isohexadecan) und einen nichtionogenen Emulgator (Laureth-7 beziehungsweise Polysorbate-80) enthalten, hat sich im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre als besonders vorteilhaft erwiesen.

**[0184]** Auch Polymere aus Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether, insbesondere solche mit Vernetzungen, sind bevorzugte Verdickungsmittel. Ein mit 1,9-Decadien vernetztes Maleinsäure-Methylvinylether-Copolymer ist unter der Bezeichnung Stabileze® QM im Handel erhältlich.

**[0185]** Weiterhin kann es das Verdickungsmittel ein kationisches synthetisches Polymer sein. Bevorzugte kationische Gruppen sind quartäre Ammoniumgruppen. Insbesondere solche Polymere, bei denen die quartäre Ammoniumgruppe über eine C<sub>1-4</sub>-Kohlenwasserstoffgruppe an eine aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Derivaten aufgebaute Polymerhauptkette gebunden sind, haben sich als besonders geeignet erwiesen.

**[0186]** Homopolymere der allgemeinen Formel (V-I),



in der R<sup>1</sup> = -H oder -CH<sub>3</sub> ist, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus C<sub>1-4</sub>-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen, m = 1, 2, 3 oder 4, n eine natürliche Zahl und X<sup>-</sup> ein physiologisch verträgliches organisches oder anorganisches Anion ist, sowie Copolymere, bestehend im wesentlichen aus den in Formel (V-I) aufgeführten Monomereinheiten sowie nichtionogenen Monomereinheiten, sind besonders bevorzugte kationische polymere Verdickungsmittel. Im Rahmen dieser Polymeren sind diejenigen erfindungsgemäß bevorzugt, für die mindestens eine der folgenden Bedingungen gilt:

- R<sup>1</sup> steht für eine Methylgruppe
- R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> stehen für Methylgruppen
- m hat den Wert 2,

**[0187]** Als physiologisch verträgliches Gegenionen X<sup>-</sup> kommen beispielsweise Halogenidionen, Sulfationen, Phosphationen, Methosulfationen sowie organische Ionen wie Lactat-, Citrat-, Tartrat- und Acetationen in Betracht. Bevorzugt sind Halogenidionen, insbesondere Chlorid.

**[0188]** Ein besonders geeignetes Homopolymer ist das, gewünschtenfalls vernetzte, Poly(methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid) mit der INCI-Bezeichnung Polyquaternium-37. Die Vernetzung kann gewünschtenfalls mit Hilfe mehrfach olefinisch ungesättigter Verbindungen, beispielsweise Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan, Methylenbisacrylamid, Diallylether, Polyallylpolyglycerylether, oder Allylethern von Zuckern oder Zuckerderivaten wie Erythritol, Pentaerythritol, Arabitol, Monnitol, Sorbitol, Sucrose oder Glucose erfolgen. Methylenbisacrylamid ist ein bevorzugtes Vernetzungsmittel.

**[0189]** Das Homopolymer wird bevorzugt in Form einer nichtwässrigen Polymerdispersion, die einen Polymeranteil nicht unter 30 Gew.-% aufweisen sollte, eingesetzt. Solche Polymerdispersionen sind unter den Bezeichnungen Salcare® SC 95 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponente: Mineralöl (INCI-Bezeichnung: Mineral Oil) und Tridecylpolyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6)) und Salcare® SC 96 (ca. 50 % Polymeranteil, weitere Komponenten: Mischung von Diestern des Propylenglykols mit einer Mischung aus Capryl- und Caprinsäure (INCI-Bezeichnung: Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate) und Tridecyl-polyoxypropylen-polyoxyethylen-ether (INCI-Bezeichnung: PPG-1-Trideceth-6) im Handel erhältlich.

**[0190]** Copolymere mit Monomereinheiten gemäß Formel (V-I) enthalten als nichtionogene Monomereinheiten bevorzugt Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure-C<sub>1-4</sub>-Alkylester und Methacrylsäure-C<sub>1-4</sub>-Alkylester. Unter diesen nichtionogenen Monomeren ist das Acrylamid besonders bevorzugt. Auch diese Copolymere können, wie im Falle der Homopolymeren oben beschrieben, vernetzt sein. Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Copolymer ist das vernetzte Acrylamid-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid-Copolymer. Solche Copolymere, bei denen die Monomeren in einem Gewichtsverhältnis von etwa 20:80 vorliegen, sind im Handel als ca. 50 %ige nichtwässrige Polymerdispersion unter der Bezeichnung Salcare® SC 92 und Salcare® SC 96 erhältlich.

**[0191]** Weiterhin können vorteilhaft natürlich vorkommende Verdickungsmittel eingesetzt werden. Bevorzugte Verdickungsmittel dieser Ausführungsform sind beispielsweise nichtionische Guargums. Erfindungsgemäß können so-

wohl modifizierte als auch unmodifizierte Guargums zum Einsatz kommen. Nichtmodifizierte Guargums werden beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Jaguar® C von der Firma Rhone Poulenc vertrieben. Erfindungsgemäß bevorzugte modifizierte Guargums enthalten C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Hydroxyalkylgruppen. Bevorzugt sind die Gruppen Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Hydroxypropyl und Hydroxybutyl. Derart modifizierte Guargums sind im Stand der Technik bekannt und können beispielsweise durch Reaktion der Guargums mit Alkylenoxiden hergestellt werden. Der Grad der Hydroxyalkylierung, der der Anzahl der verbrauchten Alkylenoxidmoleküle im Verhältnis zur Zahl der freien Hydroxygruppen der Guargums entspricht, liegt bevorzugt zwischen 0,4 und 1,2. Derart modifizierte Guar Gums sind unter den Handelsbezeichnungen Jaguar® HP8, Jaguar® HP60, Jaguar® HP120, Jaguar® DC 293 und Jaguar® HP 105 der Firma Rhone Poulenc im Handel erhältlich.

[0192] Weiterhin geeignete natürliche organische Verdickungsmittel sind ebenfalls bereits aus dem Stand der Technik bekannt. Es wird daher explizit auf das Werk von Robert L. Davidson mit dem Titel "Handbook of Water soluble gums and resins", erschienen bei Mc Graw Hill Book Company (1980) verwiesen. Anorganische Verdickungsmittel, welche gegebenenfalls auch organisch modifiziert sein können sind dem Fachmann ebenfalls bekannt. Stellvertretend seien hier genannt: Schichtsilikate, Montmorellite, Clay und Bentonite.

[0193] Gemäß dieser Ausführungsform können weiterhin Biosaccharidgums mikrobiellen Ursprungs bevorzugt sein, wie die Skleroglucangums oder Xanthangums, Gums aus pflanzlichen Exsudaten, wie beispielsweise Gummi arabicum, Ghatti-Gummi, Karaya-Gummi, Tragant-Gummi, Carrageen-Gummi, Agar-Agar, Johannisbrotkernmehl, Pektine, Alginate, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine.

[0194] Aber auch nichtionische, vollsynthetische Polymere, wie beispielsweise Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon, sind als erfindungsgemäße Verdickungsmittel einsetzbar.

[0195] Bevorzugte nichtionische, vollsynthetische Polymere werden beispielsweise von der Firma BASF unter dem Handelsnamen Luviskol® vertrieben.

[0196] Ebenfalls ist es erfindungsgemäß möglich als Verdickungsmittel Cellulose und/oder Cellulosederivate, wie beispielsweise Methylcellulose, Carboxyalkylcellulosen und Hydroxyalkylcellulosen einzusetzen.

[0197] Bevorzugte Hydroxyalkylcellulosen sind insbesondere die Hydroxyethylcellulosen, die unter den Bezeichnungen Cellosize® der Firma Amerchol, Natrosol® der Firma Hercules oder Culminal® und Benecel® der Firma Aqualon vertrieben werden. Geeignete Carboxyalkylcellulosen sind insbesondere die Carboxymethylcellulosen, wie sie unter den Bezeichnungen Blanose® von der Firma Aqualon, Aquasorb® und Ambergum® von der Firma Hercules und Cellgon® von der Firma Montello vertrieben werden.

[0198] Selbstverständlich sind als Verdicker auch einsetzbar alle hierzu bekannten Produkte wie Fettalkoholethoxylate, insbesondere mit eingangter Homologenverteilung, beispielsweise Arlypon® F, Polyethylenglykolether wie beispielsweise Glucamate® DOE-120, Glucamate® LT, Glucamate® SSE-20, Antil® 141 solid, ethoxilierte Glycerinester, wie beispielsweise Antil® 171, Rewoderm® - Typen, usw., welche die Viskosität durch das Verbrücken von Tensidmolekülen aufbauen.

[0199] Aus den zuvor dargestellten Inhaltsstoffen und der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination (A) können die unterschiedlichsten Haarbehandlungsmittel hergestellt werden. Dazu kann die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination (A) prinzipiell direkt dem Färbemittel, dem Wellmittel oder der Fixierung zugegeben werden. Das Aufbringen der Wirkstoffkombination auf die keratinische Faser kann aber auch in einem getrennten Schritt, entweder vor oder im Anschluß an den eigentlichen Färbe- oder Wellvorgang erfolgen. Auch getrennte Behandlungen, gegebenenfalls auch Tage oder Wochen vor oder nach der Haarbehandlung, beispielsweise durch Färben oder Wellen, werden von der erfindungsgemäßen Lehre umfaßt. Bevorzugt kann jedoch die Anwendung des erfindungsgemäßen Wirkstoffes nach der entsprechenden Haarbehandlung wie Färben oder kaltwellen insbesondere in den entsprechenden Haarmachbehandlungsmitteln erfolgen.

[0200] Der Begriff Färbevorgang umfaßt dabei alle dem Fachmann bekannten Verfahren, bei denen auf das, gegebenenfalls angefeuchtete, Haar ein Färbemittel aufgebracht wird und dieses entweder für eine Zeit zwischen wenigen Minuten und ca. 45 Minuten auf dem Haar belassen und anschließend mit Wasser oder einem tensidhaltigen Mittel ausgespült wird oder ganz auf dem Haar belassen wird. Es wird in diesem Zusammenhang ausdrücklich auf die bekannten Monographien, z. B. K. H. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen, die das entsprechende Wissen des Fachmannes wiedergeben.

[0201] Der Begriff Wellvorgang umfaßt dabei alle dem Fachmann bekannten Verfahren, bei denen auf das, gegebenenfalls angefeuchtete, und auf Wickler gedrehte Haar ein Wellmittel aufgebracht wird und dieses entweder für eine Zeit zwischen wenigen Minuten und ca. 45 Minuten auf dem Haar belassen und anschließend mit Wasser oder einem tensidhaltigen Mittel ausgespült wird, anschließend auf das Haar eine Dauerwellfixierung aufgebracht wird und diese für eine Zeit zwischen wenigen Minuten und ca. 45 Minuten auf dem Haar belassen und anschließend mit Wasser oder einem tensidhaltigen Mittel ausgespült wird. Es wird in diesem Zusammenhang ausdrücklich auf die bekannten Monographien, z. B. K. H. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen, die das entsprechende Wissen des Fachmannes wiedergeben.

[0202] Hinsichtlich der Art, gemäß welcher die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination auf die keratinische Faser,

insbesondere das menschliche Haar, aufgebracht wird, bestehen keine prinzipiellen Einschränkungen. Als Konfektionierung dieser Zubereitungen sind beispielsweise Cremes, Lotionen, Lösungen, Wässer, Emulsionen wie W/O-, O/W-, PIT-Emulsionen (Emulsionen nach der Lehre der Phaseninversion, PIT genannt), Mikroemulsionen und multiple Emulsionen, Gele, Sprays, Aerosole und Schaumaerosole geeignet. Der pH-Wert dieser Zubereitungen kann prinzipiell bei Werten von 2 - 11 liegen. Er liegt bevorzugt zwischen 5 und 11, wobei Werte von 6 bis 10 besonders bevorzugt sind. Zur Einstellung dieses pH-Wertes kann praktisch jede für kosmetische Zwecke verwendbare Säure oder Base verwendet werden. Bevorzugte Basen sind Ammoniak, Alkalihydroxide, Monoethanolamin, Triethanolamin sowie N, N, N', N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin.

**[0203]** Auf dem Haar verbleibende Zubereitungen haben sich als wirksam erwiesen und können daher bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Lehre darstellen. Unter auf dem Haar verbleibend werden erfindungsgemäß solche Zubereitungen verstanden, die nicht im Rahmen der Behandlung nach einem Zeitraum von wenigen Sekunden bis zu einer Stunde mit Hilfe von Wasser oder einer wäßrigen Lösung wieder aus dem Haar ausgespült werden. Vielmehr verbleiben die Zubereitungen bis zur nächsten Haarwäsche, d.h. in der Regel mehr als 12 Stunden, auf dem Haar.

**[0204]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden diese Zubereitungen als Haarkur oder Haar-Conditioner formuliert. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen gemäß dieser Ausführungsform können nach Ablauf dieser Einwirkzeit mit Wasser oder einem zumindest überwiegend wasserhaltigen Mittel ausgespült werden; sie können jedoch, wie oben ausgeführt, auf dem Haar belassen werden. Dabei kann es bevorzugt sein, die erfindungsgemäße Zubereitung vor der Anwendung eines reinigenden Mittels, eines Wellmittels oder anderen Haarbehandlungsmitteln auf das Haar aufzubringen. In diesem Falle dient die erfindungsgemäße Zubereitung als Strukturschutz für die nachfolgenden Anwendungen.

**[0205]** Gemäß weiteren bevorzugten Ausführungsformen kann es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln aber beispielsweise auch um reinigende Mittel wie Shampoos, pflegende Mittel wie Spülungen, festigende Mittel wie Haarfestiger, Schaumfestiger, Styling Gels und Fönwellen, dauerhafte Verformungsmittel wie Dauerwell- und Fixiermittel sowie insbesondere im Rahmen eines Dauerwellverfahrens oder Färbeverfahrens eingesetzte Vorbehandlungsmittel oder Nachspülungen handeln.

**[0206]** Neben der erfindungsgemäß zwingend erforderlichen Wirkstoffkombination und den weiteren, oben genannten bevorzugten Komponenten können diese Zubereitungen prinzipiell alle weiteren, dem Fachmann für solche kosmetischen Mittel bekannten Komponenten enthalten.

**[0207]** Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- Verdickungsmittel wie Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- haarkonditionierende Verbindungen wie beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Parfümöle, Dimethylisobutyl- und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide, wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolium-methosulfat,
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Wirkstoffe wie Allantoin und Bisabolol,
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA,  $\beta$ -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Reduktionsmittel wie z. B. Thioglykolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure und  $\alpha$ -Mercaptoethansulfonsäure,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische,  $N_2O$ , Dimethylether,  $CO_2$  und Luft,

- Antioxidantien.

[0208] Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. die oben genannte Monographie von K. H. Schrader verwiesen.

[0209] Ein zweiter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von Fasern, insbesondere keratinischer Fasern, bei dem ein Mittel mit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination (A), gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 auf die Fasern aufgetragen wird, wobei das Mittel gewünschtenfalls nach einer Einwirkzeit von 1 bis 45 Minuten wieder ausgespült wird.

## Beispiele

[0210] Alle Mengenangaben sind, soweit nicht anders vermerkt, Gewichtsteile.

## Anwendungsbeispiele

### [0211]

1. Haarspülung		
	Eumulgin® B2 <sup>1</sup>	0,3
	Cetyl/Stearylalkohol	3,3
	Isopropylmyristat	0,5
	Cetiol® OE <sup>2</sup>	0,5
	Isoeicosan	0,5
	Lamesoft® PO 65 <sup>3</sup>	0,5
	Dehyquart® A-CA <sup>4</sup>	2,0
	Salcare® SC 96 <sup>5</sup>	1,0
	Citronensäure	0,4
	Gluadin® WQ <sup>6</sup>	2,0
	Phenonip® <sup>7</sup>	0,8
	Wasser	ad 100

<sup>1</sup>. Cetylstearylalkohol + 20 EO (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (COGNIS)

<sup>2</sup>. Di-n-Octyl Ether (INCI-Bezeichnung: Dicaprylyl Ether) (COGNIS)

<sup>3</sup>. Gemisch aus Alkylpolyglycosid und Fettsäuremonoglycerid (INCI-Bezeichnung: Coco-Glucoside (and) Glyceryl Oleate) (COGNIS)

<sup>4</sup>. Trimethylhexadecylammoniumchlorid ca. 25% Aktivsubstanz (INCI-Bezeichnung: Cetrimonium Chloride) (COGNIS)

<sup>5</sup>. N,N,N-Trimethyl-2[(methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-ethanaminiumchlorid-Homopolymer (50 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-37 (and) Propylenglycol Dicaprylate Dicaprate (and) PPG-1 Trideceth-6) (ALLIED COLLOIDS)

<sup>6</sup>. Kationisiertes Weizenproteinhydrolysat ca. 31% Aktivsubstanz (INCI-Bezeichnung: Laurylmonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Wheat Protein) (COGNIS)

<sup>7</sup>. Hydroxybenzoesäuremethylester-Hydroxybenzoesäureethylester-Hydroxybenzoesäurepropylester-Hydroxybenzoesäurebutylester-Phenoxyethanol-Gemisch (ca. 28 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Phenoxyethanol, Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Butylparaben) (NIPPA)

2. Haarspülung		
	Eumulgin® B2	0,3
	Cetyl/Stearylalkohol	3,3
	Cetiol® 868 <sup>8</sup>	1,0
	Paradecinol® FV 16-18 <sup>9</sup>	1,0
	Dehyquart® L 80 <sup>10</sup>	2,0
	Lamesoft® PO 65	1,5

<sup>8</sup>. Isooctylstearat, (INCI-Bezeichnung: Octyl Stearate) (COGNIS)

<sup>9</sup>. Homopolymer von 1-Decen, hydriert, (INCI-Bezeichnung: Polydecene) (BLENDIT)

<sup>10</sup>. Bis(cocoyl-ethyl)-hydroxyethyl-methyl-ammonium-methosulfat (ca. 76 % Aktivsubstanz in Propylenglykol; INCI-Bezeichnung: Dicocoyl-ethyl Hydroxyethylmonium Methosulfat, Propylene Glycol) (COGNIS)

(fortgesetzt)

2. Haarspülung		
	Cosmedia Guar® C 261 <sup>11</sup>	1,5
	Promois® Milk-CAQ <sup>12</sup>	1,0
	Citronensäure	0,4
	Phenonip®	0,8
	Wasser	ad 100

<sup>11</sup>. Guarhydroxypropyltrimethylammonium Chlorid; INCI-Bezeichnung: Guar Hydroxypropyl Trimonium Chloride (COGNIS)<sup>12</sup>. INCI-Bezeichnung: Cocodimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Casein (SEIWA KASEI)

3. Haarkur		
	Dehyquart® F75 <sup>13</sup>	3,0
	Cetyl/Stearylalkohol	4,0
	Paradecinol® FV 4-7 <sup>14</sup>	1,5
	Glycerincarbonat	1,5
	Dehyquart® A-CA	3,0
	Lamesoft® PO 65	1,0
	Salcare® SC 96	1,0
	Cocamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate	2,5
	Glyoxylsäure	0,5
	Amisafe-LMA-60® <sup>15</sup>	1,0
	Gludain® W 20 <sup>16</sup>	3,0
	Germall® 115 <sup>17</sup>	1,0
	Citronensäure	0,15
	Phenonip®	0,8
	Wasser	ad 100

<sup>13</sup>. Fettalkohole-Methyltriethanolammoniummethylsulfatdialkylester-Gemisch (INCI-Bezeichnung: Distearoylethyl Hydroxyethylmonium Methosulfate, Cetearyl Alcohol) (COGNIS)<sup>14</sup>. Dimer von 1-Decen, hydriert, (INCI-Bezeichnung: Didecene) (BLENDIT)<sup>15</sup>. INCI-Bezeichnung Hydroxypropyl Arginine Lauryl/Myristyl Ether HCl (Ajinomoto)<sup>16</sup>. Weizenproteinhydrolysat (20 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Aqua (and) Hydrolyzed Wheat Protein (and) Sodium Benzoate (and) Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Propylparaben) (COGNIS)<sup>17</sup>. INCI-Bezeichnung: Imidazolidinyl Urea (Sutton Laboratories)

4. Haarkur		
	Dehyquart® L80	2,0
	Cetyl/Stearylalkohol	6,0
	Isohexadecan	2,0
	Cetiol® CC <sup>18</sup>	2,0
	Rewoquat® W 75 <sup>19</sup>	2,0
	Cosmedia Guar® C261	0,5
	Lamesoft® PO 65	0,5
	Sepigel® 305 <sup>20</sup>	3,5
	Honeyquat® 50 <sup>21</sup>	1,0

<sup>18</sup>. INCI-Bezeichnung: Dicaprytyl Carbonate (COGNIS)<sup>19</sup>. 1-Methyl-2-nortalgalkyl-3-talgfettsäureamidoethylimidazolinium-methosulfat (ca. 75 % Aktivsubstanz in Propylenglykol; INCI-Bezeichnung: Quaternium-27, Propylene Glycol) (WITCO)<sup>20</sup>. Copolymer aus Acrylamid und 2-Acrylamido-2-methylpropan sulfonsäure (INCI-Bezeichnung: Polyacrylamide (and) C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub> Isoparaffin (and) Laureth-7) (SEPPIC)<sup>21</sup>. INCI - Bezeichnung: Hydroxypropyltrimonium Honey (BROOKS)

# EP 1 232 739 A1

(fortgesetzt)

4. Haarkur		
5	Gluadin® WQ	1,0
	Gluadin® W 20	2,0
	Linoleamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate	1,0
	Citronensäure	0,15
	Phenonip®	0,8
	Wasser	ad 100

5. Haarkur		
15	Dehyquart® F75	0,3
	Salcare® SC 96	5,0
	Gluadin® WQ	1,5
	Lamesoft® PO 65	1,5
	Dow Corning® 200 Fluid, 5 cSt. <sup>22</sup>	1,5
	Gafquat® 755N <sup>23</sup>	1,5
	Arlamol® PA02 <sup>24</sup>	0,5
	Cetiol® SN <sup>25</sup>	0,7
	Biodocarb® <sup>26</sup>	0,02
	Milchsäure	0,3
25	Parfümöl	0,25
	Wasser	ad 100

22. Polydimethylsiloxan (INCI-Bezeichnung: Dimethicone) (DOW CORNING)

23. Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymer, mit Diethylsulfat quaterniert (19 % Aktivsubstanz in Wasser; INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-11) (GAF)

24. Dimer von 1-Decen, hydriert, (INCI-Bezeichnung: Didecene) (Unichema)

25. INCI-Bezeichnung: Cetearyl Isononanoate, (COGNIS)

26. 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbamate (INCI-Bezeichnung: Iodopropinyl Butylcarbamate) (MILKER & GRÖNING)

6. Haarkur		
40	Sepigel® 305	5,0
	Dow Corning® Q2-5220 <sup>27</sup>	1,5
	Promois® Milk Q <sup>28</sup>	2,0
	Lamesoft® PO 65	0,5
	Polymer P1 entsprechend DE 3929173	0,6
	Genamin® DSA <sup>29</sup>	0,3
	Gulftene® 10 <sup>30</sup>	0,5
	Cetiol® J 600 <sup>31</sup>	0,7
	Äpfelsäure	0,3
	Phenonip®	0,8
50	Parfümöl	0,25
	Wasser	ad 100

27. Silicon-Glykol-Copolymer (INCI-Bezeichnung: Dimethicone Copolyol) (DOW CORNING)

28. INCI-Bezeichnung Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Casein ca. 30% Aktivsubstanz (SEIWA KASEI)

29. Dimethyldistearylammmoniumchlorid (INCI-Bezeichnung: Distearyldimonium Chloride) (CLARIANT)

30. INCI-Bezeichnung: Decene, (CHEVRON)

31. INCI-Bezeichnung: Oleyl Erucate, (COGNIS)



7. Shampoo		
5	Texapon® NSO <sup>32</sup>	40,0
	Dehyton® G <sup>33</sup>	6,0
	Polymer JR 400® <sup>34</sup>	0,5
	Cetiol® HE <sup>35</sup>	0,5
	Ajidew® NL 50 <sup>36</sup>	1,0
10	Lamesoft® PO 65	3,0
	Gluadin® WQT <sup>37</sup>	2,5
	Nexbase® 2006 FG <sup>38</sup>	0,2
	Cetiol® OE	0,4
	Propylencarbonat	0,2
15	Gluadin® W 20	0,5
	Panthenol (50%)	0,3
	Linoleamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate	2,0
	Vitamin E	0,1
	Vitamin H	0,1
20	Glutaminsäure	0,2
	Citronensäure	0,5
	Natriumbenzoat	0,5
	Parfüm	0,4
	NaCl	0,5
25	Wasser	ad 100

32. Natriumlauryl ethersulfat ca. 28% Aktivsubstanz (INCI - Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (COGNIS)

33. INCI - Bezeichnung: Sodium Cocoamphoacetate, ca. 30% Aktivsubstanz in Wasser) (COGNIS)

34. quaternierte Hydroxyethylcellulose (INCI - Bezeichnung: Polyquaternium-10) (UNION CARBIDE)

35. Polyol-Fettsäure-Ester (INCI - Bezeichnung: PEG-7 Glyceryl Cocoate) (COGNIS)

36. Natrium-Salz der 2-Pyrrolidinon-5-carbonsäure (50% Aktivsubstanz: INCI-Bezeichnung: Sodium PCA) (AJINOMOTO)

37. INCI-Bezeichnung: Hydroxypropyltrimonium Hydrolyzed Wheat Protein (COGNIS)

38. INCI-Bezeichnung: Hydrogenated Polydecene, (Fortum Oil and Bas OY, Base Oils)

35 [0212] Zur Herstellung kann es vorteilhaft sein, aus Texapon® NSO, Lamesoft® PO 65, Nexbase® 2006 FG, Cetiol® OE und einem Teil des Wassers zunächst eine Mikroemulsion herzustellen und dann die restlichen Komponenten zuzugeben.

8. Shampoo		
40	Texapon® NSO	43,0
	Dehyton® K <sup>39</sup>	10,0
	Plantacare® 1200 UP <sup>40</sup>	4,0
	Lamesoft® PO 65	2,5
	Euperlan® PK 3000 <sup>41</sup>	1,6
45	Arquad® 316 <sup>42</sup>	0,8
	Polymer JR® 400	0,3
	Gluadin® WQ	4,0
	Milchsäure	0,5
	Äpfelsäure	0,5
50	Glucamate® DOE 120 <sup>43</sup>	0,5

39. INCI - Bezeichnung: Cocamidopropyl Betaine ca. 30% Aktivsubstanz (COGNIS)

40. C 12 - C 16 Fettalkoholglycosid ca. 50% Aktivsubstanz (INCI - Bezeichnung: Lauryl Glucoside) (COGNIS)

55 41. Flüssige Dispersion von perglanzgebenden Substanzen und Amphotensid (ca. 62 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Glycol Distearate (and) Glycerin (and) Laureth-4 (and) Cocoamidopropyl Betaine) (COGNIS)

42. Tri-C<sub>16</sub>-alkylmethylammoniumchlorid (AKZO)

43. ethoxyliertes Methylglucosid-dioleat (CTFA-Bezeichnung: PEG-120 Methyl Glucose Dioleate) (AMERCHOL)

# EP 1 232 739 A1

(fortgesetzt)

8. Shampoo		
5	Arlamol® PA02	0,3
	Cetiol® OE	0,4
	Natriumchlorid	0,2
	Wasser	ad 100

[0213] Zur Herstellung kann es vorteilhaft sein, aus Texapon® NSO, Lamesoft® PO 65, Arlamol® PA 02, Cetiol® OE und einem Teil des Wassers zunächst eine Mikroemulsion herzustellen und dann die restlichen Komponenten zuzugeben.

9. Shampoo		
15	Texapon® N 70 <sup>44</sup>	21,0
	Plantacare® 1200 UP	8,0
	Lamesoft® PO 65	3,0
	Gluadin® WQ	1,5
20	Cutina® EGMS <sup>45</sup>	0,6
	Honeyquat® 50	2,0
	Ajidew® NL 50	2,8
	Antil® 141 <sup>46</sup>	1,3
25	Gulftene® 12 <sup>47</sup>	0,5
	Cetiol® OE	0,5
	Natriumchlorid	0,2
	Magnesiumhydroxid	ad pH 4,5
	Wasser	ad 100

<sup>44</sup> Natriumlauryl ethersulfat mit 2 Mol EO ca. 70% Aktivsubstanz (INCI - Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (COGNIS)

<sup>45</sup> Ethylenglykolmonostearat (ca. 25-35% Monoester, 60-70% Diester; INCI: Bezeichnung: Glycol Stearate) (COGNIS)

<sup>46</sup> Polyoxyethylen-propylenglykoldioleat (40 % Aktivsubstanz; INCI - Bezeichnung: Propylene Glycol (and) PEG-55 Propylene Glycol Oleate) (GOLDSCHMIDT)

<sup>47</sup> INCI-Bezeichnung: Dodecene, (CHEVRON)

[0214] Zur Herstellung kann es vorteilhaft sein, aus Texapon® N 70, Lamesoft® PO 65, Gulftene® 12, Cetiol® OE und einem Teil des Wassers zunächst eine Mikroemulsion herzustellen und dann die restlichen Komponenten zuzugeben.

10. Shampoo		
40	Texapon® K 14 S <sup>48</sup>	50,0
	Dehyton® K	10,0
	Plantacare® 818 UP <sup>49</sup>	4,5
	Lamesoft® PO 65	2,0
45	Polymer P1, entsprechend DE 39 29 973	0,6
	Cutina® AGS <sup>50</sup>	2,0
	D-Panthenol	0,5
	Glucose	1,0
50	1,6-Hexandiol	2,0
	Isoeicosan	0,3
	Gulftene® 12	0,2
	Cetiol® CC	0,3
55	Cetiol® OE	0,3

<sup>48</sup> Natriumlaurylmyristylethersulfat ca 28% Aktivsubstanz (INCI - Bezeichnung: Sodium Myreth Sulfate) (COGNIS)

<sup>49</sup> C 8 - C 18 Fettsäureglycosid ca. 50% Aktivsubstanz (INCI - Bezeichnung: Coco Glucoside) (COGNIS)

<sup>50</sup> Ethylenglykolstearat (ca. 5-15% Monoester, 85-95% Diester; INCI - Bezeichnung: Glycol Distearate) (COGNIS)

(fortgesetzt)

10. Shampoo		
	Salicylsäure	0,4
	Natriumchlorid	0,5
	Gluadin® WQ	2,0
	Wasser	ad 100

[0215] Zur Herstellung kann es vorteilhaft sein, aus Texapon® K 14 S, Lamesoft® PO 65, Gulftene® 12, Cetiol® CC, Cetiol® OE, 1,6-Hexandiol und einem Teil des Wassers zunächst eine Mikroemulsion herzustellen und dann die restlichen Komponenten zuzugeben.

11. Haarkur		
	Celquat® L 200 <sup>51</sup>	0,6
	Luviskol® K30 <sup>52</sup>	0,2
	D-Panthenol	0,5
	Polymer P1, entsprechend DE 39 29 973	0,6
	Dehyquart® A-CA	1,0
	Lamesoft® PO 65	0,5
	Synton® PAO-100 <sup>53</sup>	3,0
	Cetiol® SN <sup>54</sup>	1,5
	Cetiol® A <sup>55</sup>	0,5
	Cetiol® PGL <sup>56</sup>	1,0
	Stearamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate	0,5
	Asparaginsäure	0,3
	Gluadin® W 40 <sup>57</sup>	1,0
	Natrosol® 250 HR <sup>58</sup>	1,1
	Gluadin® WQ	2,0
	Wasser	ad 100

51. quaterniertes Cellulose-Derivat (95 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Polyquaternium-4) (DELFT NATIONAL)

52. Polyvinylpyrrolidon (95 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: PVP) (BASF)

53. INCI-Bezeichnung: Polydecene, (UNIROYAL)

54. INCI-Bezeichnung: Cetearyl Isononanoate, (COGNIS)

55. Laurinsäurehexylester, (INCI-Bezeichnung: Hexyl Laurate) (COGNIS)

56. INCI-Bezeichnung: Hexyldecanol (and) Hexyldecyl Laurate (COGNIS)

57. Partialhydrolysat aus Weizen ca. 40% Aktivsubstanz (INCI - Bezeichnung: Hydrolyzed Wheat Gluten Hydrolyzed Wheat Protein) (COGNIS)

58. Hydroxyethylcellulose (AQUALON)

12. Färbecreme		
	C <sub>12-18</sub> -Fettalkohol	1,2
	Lanette® O <sup>59</sup>	4,0
	Eumulgin® B 2	0,8
	Cutina® KD 16 <sup>60</sup>	2,0
	Lamesoft® PO 65	4,0
	Panalane® H 25 E <sup>61</sup>	0,5
	Cetiol® PGL	0,5
	Cetiol® OE	0,5
	Natriumsulfit	0,5

59. Cetylstearylalkohol (INCI - Bezeichnung: Cetearyl Alcohol) (COGNIS)

60. Selbstemulgierendes Gemisch aus Mono- / Diglyceriden höherer gesättigter Fettsäuren mit Kaliumstearat (INCI - Bezeichnung: Glyceryl Stearate SE) (COGNIS)

61. INCI-Bezeichnung: Hydrogenated Polyisobutene (AMOCO)

# EP 1 232 739 A1

(fortgesetzt)

12. Färbecreme		
5	L(+)-Ascorbinsäure	0,5
	Ammoniumsulfat	0,5
	1,2-Propylenglykol	1,2
	Polymer JR®400	0,3
	p-Aminophenol	0,35
10	p-Toluyldiamin	0,85
	2-Methylresorcin	0,14
	6-Methyl-m-aminophenol	0,42
15	Honeyquat® 50	1,0
	Ajidew® NL 50	1,2
	Ammoniak	1,5
	Wasser	ad 100

13. Entwicklerdispersion für Färbecreme 12.		
20	Texapon® NSO	2,1
	Wasserstoffperoxid (50%ig)	12,0
	Turpinal® SL <sup>62</sup>	1,7
	Latekoll® D <sup>63</sup>	12,0
	Lamesoft® PO 65	2,0
25	Permethyl® 99 A <sup>64</sup>	0,3
	Cetiol® PGL	0,6
	Gludrin® WQ	0,3
30	Salcare® SC 96	1,0
	Asparaginsäure	0,1
	Wasser	ad 100

<sup>62</sup>. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (60 % Aktivsubstanz; INCI - Bezeichnung: Etidronic Acid) (COGNIS)

<sup>63</sup>. Acrylester-Methacrylsäure-Copolymer (25 % Aktivsubstanz) (BASF)

<sup>64</sup>. INCI-Bezeichnung: Isododecane (PRESERSE INC.)

14. Tönungsshampoo		
40	Texapon® N 70	14,0
	Dehyton® K	10,0
	Akypo® RLM 45 NV <sup>65</sup>	14,7
	Plantacare® 1200 UP	4,0
	Lamesoft® PO 65	3,0
45	Eutanol® G <sup>66</sup>	0,3
	Permethyl® 101 A <sup>67</sup>	0,9
	Glycerincarbonat	0,3
50	Propylencarbonat	0,3
	Cetiol® OE	0,5
	Polymer P1, entsprechend DE 39 29 973	0,3
55	Cremophor® RH 40 <sup>68</sup>	0,8
	Adipinsäure	0,3

<sup>65</sup>. Laurylalkohol+4,5 Ethylenoxid-essigsäure-Natriumsalz (20,4 % Aktivsubstanz) (CHEM-Y)

<sup>66</sup>. 2-Octyldodecanol (Guerbet-Alkohol) (INCI - Bezeichnung: Octyldodecanol) (COGNIS)

<sup>67</sup>. INCI-Bezeichnung: Isohexadecane (PRESERSE INC.)

<sup>68</sup>. Rizinus-Öl, hydriert + 45 Ethylenoxid (INCI - Bezeichnung: PEG-40 Hydrogenated Castor Oil) (BASF)

(fortgesetzt)

14. Tönungsshampoo		
	Elaidinsäure	0,3
5	Farbstoff C.I. 12 719	0,02
	Farbstoff C.I. 12 251	0,02
	Farbstoff C.I. 12 250	0,04
	Farbstoff C.I. 56 059	0,03
10	Konservierung	0,25
	Parfümöl	q.s.
	Gluadin® WQ	1,0
	Honeyquat® 50	1,0
15	Salcare® SC 96	0,5
	Wasser	ad 100

15. Cremedauerwelle		
	Wellcreme	
20	Plantacare® 810 UP <sup>69</sup>	5,0
	Thioglykolsäure	8,0
	Turpinal® SL	0,5
25	Ammoniak (25%ig)	7,3
	Ammoniumcarbonat	3,0
	Cetyl/Stearyl-Alkohol	5,0
	Lamesoft® PO 65	3,5
30	Silkflo® 362 <sup>70</sup>	0,5
	Cetiol® OE	0,5
	Cetiol® PGL	0,5
	Eutanol® G	2,0
	Gluadin® WQ	2,0
35	Glutarsäure	0,2
	Parfümöl	q.s.
	Wasser	ad 100

<sup>69</sup>. C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylglucosid mit Oligomerisationsgrad 1,6 (ca. 60% Aktivsubstanz) (COGNIS)<sup>70</sup>. INCI-Bezeichnung: Hydrogenated Didecene (AMOCO)

Fixierlösung		
	Plantacare® 810 UP	5,0
45	gehärtetes Rizinusöl	2,0
	Lamesoft® PO 65	1,0
	Cetiol® HE	1,0
	Cetiol® OE	0,3
	Cetiol® PGL	0,2
50	Cetiol® S	0,1
	Gulftene® 14 <sup>71</sup>	0,1
	Kaliumbromat	3,5
	Nitrioltriessigsäure	0,3
55	Zitronensäure	0,2

<sup>71</sup>. INCI-Bezeichnung: Tetradecene (CHEVRON)

# EP 1 232 739 A1

(fortgesetzt)

Fixierlösung		
	Merquat® 550 <sup>72</sup>	0,5
	Glucadin® WQ	0,5
	Parfümöl	q.s.
	Wasser	ad 100

<sup>72</sup> Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer (8 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Polyquaternium 7) (MOBIL OIL)

16. Haarspray	
Luviskol® <sup>73</sup> VA 37	6,0
Paradecinol® FV 16-18	0,1
Cetiol® OE	0,1
Ethanol	38,7
Parfümöl	0,1
Dimethylether	55,0

<sup>73</sup> INCI-Bezeichnung: PVP/VA Copolymer (BASF)

17. Schaumfestiger	
Luviskol® <sup>74</sup> VA 64	4,0
Dehyquart® A-CA	0,2
Luviquat® <sup>75</sup> FC 370	2,0
Paradecinol® FV 29-33	0,15
Cetiol® OE	0,15
Parfümöl	0,1
Natriumbenzoat	0,5
Wasser	84,9
Propan/Butan	8,0

<sup>73</sup> INCI-Bezeichnung: PVP/VA Copolymer (BASF)

<sup>74</sup> INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-16 (BASF)

## Patentansprüche

- Kosmetische Mittel zur Behandlung von Fasern, insbesondere keratinische Fasern, enthaltend eine Wirkstoffkombination aus
  - Kohlenwasserstoffen mit einer Molmasse von 90 bis 5000 und
  - mindestens einem kosmetischen Öl ausgewählt aus Alkylethern, Esterölen und organischen Carbonaten.
- Mittel nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich Polymere (G) enthalten sind.
- Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich Tenside (E) enthalten sind.
- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich Fettstoffe (D) enthalten sind.
- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4 **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich Proteinhydrolysate und/oder deren Derivate (H) enthalten sind.
- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5 **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich UV - Filter (J) enthalten sind.
- Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6 **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich Oxidationsfarbstoffvorprodukte

(B) enthalten sind.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 **dadurch gekennzeichnet, daß** zusätzlich zur Wirkstoffkombination (A) direktziehende Farbstoffe (C) enthalten sind.
9. Verfahren zur Behandlung von Fasern, insbesondere keratinischen Fasern, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 auf die Fasern aufgetragen wird, wobei das Mittel nach einer Einwirkzeit von 1 bis 45 Minuten wieder ausgespült wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 00 2703

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
P,X	EP 1 127 566 A (GOLDWELL GMBH) 29. August 2001 (2001-08-29) * Beispiel 2 *	1,2,8,9	A61K7/06
E	EP 1 180 360 A (BEIERSDORF AG) 20. Februar 2002 (2002-02-20) * Seite 10, Zeile 1 - Zeile 5; Beispiele 4,5,10 *	1,3,4,6	
X	DE 38 14 356 A (SCHWARZKOPF GMBH HANS) 8. September 1988 (1988-09-08) * Seite 2, Zeile 38 - Zeile 40; Anspruch 1; Beispiel 2 *	1,3,4,9	
X	EP 0 868 902 A (HENKEL KGAA) 7. Oktober 1998 (1998-10-07) Färbemischung H1 * Anspruch 1; Beispiel T1 *	1-4,7-9	
X	US 5 516 457 A (DAHMS GERD H) 14. Mai 1996 (1996-05-14) * Spalte 3, Zeile 29 - Zeile 34; Beispiele 3,6-8 *	1,3,4,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
X	US 5 830 483 A (HOLLENBERG DETLEF ET AL) 3. November 1998 (1998-11-03) * Spalte 6, Zeile 10 - Zeile 19; Beispiel 2.1 *	1-5,9	A61K
X	EP 0 407 041 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 9. Januar 1991 (1991-01-09) * Anspruch 10; Beispiel 2 *	1-4,9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>16. Mai 2002</b>	Prüfer <b>Pregetter, M</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 08.82 (PatCat)



**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 2703

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-05-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1127566	A	29-08-2001	DE	10007776 A1	06-09-2001
			EP	1127566 A2	29-08-2001
EP 1180360	A	20-02-2002	DE	10038712 A1	21-02-2002
			EP	1180360 A2	20-02-2002
DE 3814356	A	08-09-1988	DE	3814356 A1	08-09-1988
			DE	3844956 C2	21-03-1996
EP 0868902	A	07-10-1998	DE	19713510 A1	08-10-1998
			EP	0868902 A2	07-10-1998
US 5516457	A	14-05-1996	AT	170743 T	15-09-1998
			AU	658967 B2	04-05-1995
			AU	3205593 A	02-09-1993
			CA	2088300 A1	30-08-1993
			DE	69320848 D1	15-10-1998
			DE	69320848 T2	04-02-1999
			EP	0559319 A2	08-09-1993
			ES	2121050 T3	16-11-1998
			GB	2264703 A ,B	08-09-1993
			JP	6039271 A	15-02-1994
			US	5443759 A	22-08-1995
			ZA	9300893 A	13-09-1993
US 5830483	A	03-11-1998	DE	4405510 A1	24-08-1995
			WO	9522313 A1	24-08-1995
			EP	0746308 A1	11-12-1996
EP 0407041	A	09-01-1991	US	5051250 A	24-09-1991
			AT	131034 T	15-12-1995
			AT	118165 T	15-02-1995
			AT	125689 T	15-08-1995
			AU	5755890 A	03-01-1991
			BR	9002924 A	20-08-1991
			CA	2019341 A1	21-12-1990
			CA	2019352 A1	21-12-1990
			CA	2019358 A1	21-12-1990
			CN	1048422 A	09-01-1991
			DD	295404 A5	31-10-1991
			DE	69016715 D1	23-03-1995
			DE	69016715 T2	28-09-1995
			DE	69021288 D1	07-09-1995
			DE	69023969 D1	18-01-1996
			DK	413417 T3	17-07-1995
			EP	0407040 A2	09-01-1991

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 2703

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 16-05-2002.  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-05-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0407041 A		EP 0407041 A2	09-01-1991
		EP 0413416 A2	20-02-1991
		EP 0413417 A2	20-02-1991
		EP 0407042 A2	09-01-1991
		GR 90100471 A	15-11-1991
		HU 54297 A2	28-02-1991
		IE 902188 A1	02-01-1991
		IE 902190 A1	02-01-1991
		JP 3051367 A	05-03-1991
		NO 902747 A	27-12-1990
		PL 285680 A1	15-07-1991
		PT 94418 A	08-02-1991
		US 5580494 A	03-12-1996
		US 5213716 A	25-05-1993
		US 5348736 A	20-09-1994
		US 5726137 A	10-03-1998
		US 5415857 A	16-05-1995
		US 5346642 A	13-09-1994
		ZA 9004843 A	26-02-1992
		AU 640382 B2	26-08-1993
		AU 5768890 A	16-05-1991
		BR 9002926 A	20-08-1991
		CA 2019346 A1	21-12-1990
		CN 1051501 A	22-05-1991
		DD 295308 A5	31-10-1991
		GR 90100466 A , B	17-04-1992
		HU 54296 A2	28-02-1991
		IE 902191 A1	02-01-1991
		IE 902192 A1	02-01-1991
		IE 902193 A1	02-01-1991
		JP 3153619 A	01-07-1991
		JP 3165428 B2	14-05-2001
-----			

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**